

1

明細書

カーボンナノチューブ製造装置及びカーボンナノチューブ製造方法

5 技術分野

本発明は、カーボンナノチューブ製造装置及びカーボンナノチューブ製造方法に関する。

背景技術

- 10 近年、カーボンナノチューブは、F E D (Field Emission Display) 電極、コンデンサ電極、電池の電極等の各種電極材料、及び水素吸蔵機能材料などとして大きく注目されている。

- 特に、導電性の基板上にカーボンナノチューブが垂直に立てられて配置されていると、カーボンナノチューブは、その直径が極めて小さいので、電界を加えることによりその先端に電界が集中し、電子がカーボンナノチューブの先端部に引き寄せられ、その先端部から電子が容易に放出される。さらに、導電性基板の電気抵抗が小さいと、放出により不足する電子が容易に供給されて電子放出量が増加し、電子放出が持続しやすくなる。
- 15

- 従来、基板上にカーボンナノチューブを垂直に配向成長させる方法として、表面に鉄系触媒を蒸着したシリコン基板をメタノール、エタノール等のアルコール溶液内に浸漬した状態で加熱することにより、高配向性カーボンナノチューブを析出・成長させる方法が知られている（例えば、特許文献、特開2003-12312号公報参照。）。
- 20

- しかしながら、上記特許文献の場合、アルコール溶液内にシリコン基板を浸漬した状態で、シリコン基板を約900℃に加熱し、カーボンナノチューブを合成、成長させるため、アルコール溶液の温度を沸点未満に保持する必要がある。特に、アルコール溶液を多量に使用するので、気化したアルコールが空気と混合することによる爆発、炎上を防止するために、カーボンナノチューブの合成装置の維持、管理には注意を払う必要があった。また、シリコン基板の表面における温
- 25

2

度勾配に基づき、カーボンナノチューブの成長方向がコントロールされるので、配向性よく成長させるためにはその温度管理を適正に行う必要があった。

本発明の課題は、より維持、管理が容易で、配向性よくカーボンナノチューブを製造するカーボンナノチューブ製造装置及びカーボンナノチューブ製造方法を
5 提供することである。

発明の開示

上記の課題を解決するため、本発明のカーボンナノチューブ製造装置は、

複数のカーボンナノチューブ（４）を成長基板（５０、５５）に略垂直に配向
10 成長させる配向成長手段（例えば、配向成長装置３００）を備えるカーボンナノチューブ製造装置（１０００、２０００）において、

前記配向成長手段は、

所定の炭素含有化合物の気化ガスをイオン化するイオン化手段（例えば、マイ
ナスイオン発生器１０）と、

15 電界を発生する電界発生手段（例えば、電界発生器２０）と、

前記電界発生手段により発生された電界内に配置される前記成長基板を加熱する加熱手段（例えば、高周波加熱器３０）と、を備え、

前記イオン化手段によりマイナスの電荷にチャージされた前記炭素含有化合物の気化ガスを、前記電界発生手段により発生された電界内を通過させることにより、前記炭素含有化合物の気化ガスを前記成長基板に接触させるように構成した
20 ことを特徴とする。

本発明のカーボンナノチューブ製造装置によれば、カーボンナノチューブ製造装置は、イオン化手段によりイオン化された所定の炭素含有化合物の気化ガスを、電界発生手段により発生させた電界内を通過させることにより、その炭素含有
25 化合物の気化ガスを成長基板に接触させる。この際、成長基板は加熱手段により加熱されているので、成長基板に接触した炭素含有化合物の気化ガスはその熱により反応性が高められ、水と水素と炭素に熱分解されて、その炭素でカーボンナノチューブが形成される。そして、形成されたカーボンナノチューブは電界の作用により電界の向きに配向成長されるので、配向性よくカーボンナノチューブを

製造することができる。

従って、従来のアルコール溶液にシリコン基板を浸漬させてカーボンナノチューブを形成させるものよりも、より維持、管理が容易で、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

5 また、本発明のカーボンナノチューブ製造装置において、

前記成長基板は、シリコン又はシリコン化合物を有するシリコン層（例えば、シリコン膜 2、シリコン基板 5）の表面に触媒膜（3）が形成された基板であることが好ましい。成長基板が、シリコン又はシリコン化合物を有するシリコン層の表面に触媒膜が形成された基板であれば、好適にカーボンナノチューブを配向
10 成長させることができる。

ここで、シリコンやシリコン化合物は、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料であるので、カーボンナノチューブを好適に成長させることができる。なお、シリコン層を構成する材料としては、シリコン（Si）及びシリコン化合物、例えば、炭化シリコン（SiC）などがある。

15 また、触媒膜とは、カーボンナノチューブが配向成長する際に必要な物質であり、その成長を促進させる物質である。なお、触媒膜としては、鉄、酸化鉄、コバルト、ニッケル等の材料を用いることができる。

また、本発明のカーボンナノチューブ製造装置において、

前記イオン化手段は、マイナスイオン発生器（10）を備え、

20 前記マイナスイオン発生器により、前記炭素含有化合物の気化ガスに電子を付与し、前記炭素含有化合物の気化ガスをマイナスの電荷にチャージするようにしてもよい。イオン化手段がマイナスイオン発生器であれば、マイナスイオン発生器により、炭素含有化合物の気化ガスに電子を付与し、炭素含有化合物の気化ガスをマイナスの電荷にチャージすることができるので、より確実に炭素含有化合物の気化ガスをマイナスの電荷にチャージし、イオン化することができる。
25

また、本発明のカーボンナノチューブ製造装置において、

所定の金属基板（1）の表面に成長膜（例えば、シリコン膜 2）を形成し、前記成長膜の表面に触媒膜（3）を形成して前記成長基板を形成する成長基板形成手段（例えば、成長膜形成装置 100 と触媒膜形成装置 200）と、

前記配向成長手段によるカーボンナノチューブの配向成長後、前記成長膜を除去する成長膜除去手段（例えば、成長膜除去装置 400）と、

- 前記金属基板を熔解し、前記金属基板の表面に配設された前記カーボンナノチューブの一端部（4a）を前記金属基板に埋設し、その後、前記金属基板を固化
5 させる基板形成手段（例えば、基板形成装置 500）と、
を備えるようにしてもよい。

- カーボンナノチューブ製造装置において、成長基板形成手段により所定の金属
基板の表面に成長膜を形成するとともに、その成長膜の表面に触媒膜を形成して
成長基板を形成し、配向成長手段によるカーボンナノチューブの配向成長後、成
10 長膜除去手段により成長膜を除去し、基板形成手段により金属基板を熔解し、金
属基板の表面に配設されたカーボンナノチューブの一端部をその金属基板に埋設
し、その後、その金属基板を固化させることによって、配向性よくカーボンナノ
チューブを製造することができる。

- つまり、製造された複数のカーボンナノチューブは、その一端部が金属基板に
15 埋設されて、金属基板の表面に略垂直に植設されてなるので、殆ど全てのカーボ
ンナノチューブがその長さ方向に配向性よく、概平行に並ぶこととなる。

ここで、金属基板とは、例えば、銅、アルミニウム、クロム、ステンレス鋼な
どの金属により構成される基板である。

- また、成長膜とは、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料により構成
20 された薄膜である。なお、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料として
は、シリコン（Si）及びシリコン化合物、例えば、炭化シリコン（SiC）な
どがある。

- このように配向性よく並んだ複数のカーボンナノチューブによっては、殆ど全
てのカーボンナノチューブの長さ方向に電界を加えることが可能になり、電界が
25 カーボンナノチューブの先端に集中し、そこに電子が局所的に集中するので、高
効率に電子を放出することができる。そして、抵抗値が低く、電流が流れやすく
なって、電子の放出効率を向上させることができる。

また、カーボンナノチューブの一端部が金属基板に埋設されているので、カー
ボンナノチューブが金属基板の内部で固定されることとなって、カーボンナノチ

ューブと金属基板との間の固定力が増加して、カーボンナノチューブが抜け落ちる可能性が少なくなり、耐久性が向上する。

また、本発明のカーボンナノチューブ製造装置において、

シリコン基板（５）の表面に触媒膜（３）を形成して前記成長基板を形成する
5 成長基板形成手段（例えば、触媒膜形成装置２００）と、

前記配向成長手段によるカーボンナノチューブの配向成長後、熔解した金属内に、前記カーボンナノチューブの先端部（４ｂ）を挿入し、その後、前記金属を固化させて金属基板（１Ａ）を形成する金属基板形成手段（例えば、基板形成装置５５０）と、

10 前記カーボンナノチューブを前記シリコン基板から分離する分離手段（例えば、基板分離装置６００）と、

を備えるようにしてもよい。

カーボンナノチューブの製造装置が、成長基板形成手段によりシリコン基板の表面に触媒膜を形成して成長基板を形成し、配向成長手段によるカーボンナノ
15 チューブの配向成長後、金属基板形成手段により、熔解した金属内にカーボンナノチューブの先端部を挿入し、その後、その金属を固化させて金属基板を形成し、分離手段によりカーボンナノチューブをシリコン基板から分離することによって、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

つまり、製造された複数のカーボンナノチューブは、その先端部が金属基板に
20 埋設されて、金属基板の表面に略垂直に植設されてなるので、殆ど全てのカーボンナノチューブがその長さ方向に配向性よく、概平行に並ぶこととなる。

ここで、シリコン基板とは、カーボンナノチューブを好適に成長させるシリコン材料により構成された基板である。なお、カーボンナノチューブを好適に成長させるシリコン材料としては、シリコン（Ｓｉ）及びシリコン化合物、例えば、
25 炭化シリコン（ＳｉＣ）などがある。

また、金属基板を構成する金属は、例えば、銅、アルミニウム、クロム、ステンレス鋼などである。

また、カーボンナノチューブの先端部が金属基板に埋設されているので、カーボンナノチューブが金属基板の内部で固定されることとなって、カーボンナノチ

6

ューブと金属基板との間の固定力が増加して、カーボンナノチューブが抜け落ちる可能性が少なくなり、耐久性が向上する。

- また、シリコン基板上に配向成長させたカーボンナノチューブを金属基板に移植することにより、シリコン基板を再利用することができるので、高価なシリコン基板を複数回に渡って使用することができることとなつて、製造コストを抑えることができる。

また、本発明の第1形態のカーボンナノチューブの製造方法は、

所定の金属基板の表面に成長膜を形成する成長膜形成工程（例えば、成長膜形成装置100、ステップS102）と、

- 10 前記成長膜形成工程により形成された前記成長膜の表面に所定の触媒からなる触媒膜を形成する触媒膜形成工程（例えば、触媒膜形成装置200、ステップS103）と、

- 15 前記触媒膜形成工程により形成された前記触媒膜を構成する前記触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、前記成長膜を介して前記金属基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる配向成長工程（例えば、配向成長装置300、ステップS104）と、

前記成長膜を除去し、前記配向成長工程により配向成長された前記カーボンナノチューブを前記金属基板の表面に配設する成長膜除去工程（例えば、成長膜除去装置400、ステップS105）と、

- 20 前記金属基板を熔解し、前記金属基板の表面に配設された前記カーボンナノチューブの一端部を前記金属基板に埋設し、その後、前記金属基板を固化させる基板形成工程（例えば、基板形成装置500、ステップS106）と、

を備えることを特徴とする。

- 25 本発明の第1の形態のカーボンナノチューブの製造方法によれば、カーボンナノチューブの製造方法における成長膜形成工程により所定の金属基板の表面に成長膜が形成され、触媒膜形成工程により成長膜の表面に触媒膜が形成され、配向成長工程により触媒膜を構成する触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、成長膜を介して金属基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブが配向成長され、成長膜除去工程により成長膜が除去されてカーボンナ

ノチューブが金属基板の表面に配設され、基板形成工程によりカーボンナノチューブの一端部が溶解された金属基板に埋設され、その後、金属基板が固化されることによって、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

- つまり、触媒膜を構成する触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒
5 反応させて、金属基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブが配向成長させて、カーボンナノチューブを製造することができるので、従来のアルコール溶液に基板を浸漬させてカーボンナノチューブを形成させるものよりも、より維持、管理が容易で、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

- また、製造された複数のカーボンナノチューブは、その一端部が金属基板に埋
10 設されて、金属基板の表面に略垂直に植設されてなるので、殆ど全てのカーボンナノチューブがその長さ方向に配向性よく、概平行に並ぶこととなる。

- ここで、成長膜とは、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料により構成された薄膜である。なお、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料としては、シリコン (Si) 及びシリコン化合物、例えば、炭化シリコン (SiC)
15 などがある。

また、触媒膜とは、カーボンナノチューブが配向成長する際に必要な物質であり、その成長を促進させる物質である。なお、触媒膜としては、鉄、酸化鉄、コバルト、ニッケル等の材料を用いることができる。

- このように配向性よく並んだ複数のカーボンナノチューブによっては、殆ど全
20 てのカーボンナノチューブの長さ方向に電界を加えることが可能になり、電界がカーボンナノチューブの先端に集中し、そこに電子が局所的に集中するので、高効率に電子を放出することができる。つまり、抵抗値が低く、電流が流れやすくなって、電子の放出効率を向上させることができる。

- また、カーボンナノチューブの一端部が金属基板に埋設されているので、カー
25 ボンナノチューブが金属基板の内部で固定されることとなって、カーボンナノチューブと金属基板との間の固定力が増加して、カーボンナノチューブが抜け落ちる可能性が少なくなり、耐久性が向上する。

また、本発明の第2の形態のカーボンナノチューブの製造方法は、
所定の成長基板の表面に所定の触媒からなる触媒膜を形成する触媒膜形成工程

(例えば、触媒膜形成装置 200、ステップ S202) と、

前記触媒膜形成工程により形成された前記触媒膜を構成する前記触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、前記成長基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる配向成長工程（例えば、配向成長装置 300、ステップ S203）と、

所定の金属基板を熔解し、熔解した前記金属基板内に、前記配向成長工程により配向成長された前記カーボンナノチューブの先端部を挿入し、その後、前記金属基板を固化させるカーボンナノチューブ植設工程（例えば、基板成長装置（カーボンナノチューブ植設装置 550、ステップ S204）と、

前記カーボンナノチューブを前記成長基板から分離する基板分離工程（例えば、基板分離装置 600、ステップ S205）と、

を備えることを特徴とする。

本発明の第 2 の形態のカーボンナノチューブの製造方法によれば、カーボンナノチューブの製造方法における触媒膜形成工程により所定の成長基板の表面に触媒膜が形成され、配向成長工程により触媒膜を構成する触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、成長膜を介して金属基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブが配向成長され、基板形成工程によりカーボンナノチューブの先端部が熔解された金属基板に挿入され、その後、金属基板が固化され、基板分離工程により、カーボンナノチューブが成長基板から分離されることによって、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

つまり、触媒膜を構成する触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、成長基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブが配向成長させて、カーボンナノチューブを製造することができるので、従来のアルコール溶液に基板を浸漬させてカーボンナノチューブを形成させるものよりも、より維持、管理が容易で、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

また、製造された複数のカーボンナノチューブは、その先端部が金属基板に埋設されて、金属基板の表面に略垂直に植設されてなるので、殆ど全てのカーボンナノチューブがその長さ方向に配向性よく、概平行に並ぶこととなる。

ここで、成長基板とは、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料により

構成された基板である。なお、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料としては、シリコン（S i）及びシリコン化合物、例えば、炭化シリコン（S i C）などがある。

5 また、触媒膜とは、カーボンナノチューブが配向成長する際に必要な物質であり、その成長を促進させる物質である。なお、触媒膜としては、鉄、酸化鉄、コバルト、ニッケル等の材料を用いることができる。

10 このように配向性よく並んだ複数のカーボンナノチューブによっては、殆ど全てのカーボンナノチューブの長さ方向に電界を加えることが可能になり、電界がカーボンナノチューブの先端に集中し、そこに電子が局所的に集中するので、高効率に電子を放出することができる。つまり、抵抗値が低く、電流が流れやすくなって、電子の放出効率を向上させることができる。

15 また、カーボンナノチューブの先端部が金属基板に埋設されているので、カーボンナノチューブが金属基板の内部で固定されることとなって、カーボンナノチューブと金属基板との間の固定力が増加して、カーボンナノチューブが抜け落ちる可能性が少なくなり、耐久性が向上する。

また、成長基板上に配向成長させたカーボンナノチューブを金属基板に移植することにより、成長基板を再利用することができるので、高価なシリコンなどからなる成長基板を複数回に渡って使用することができることとなって、製造コストを抑えることができる。

20 また、本発明の第3の形態のカーボンナノチューブの製造方法は、
所定の成長基板の表面に所定の触媒からなる触媒膜を形成する触媒膜形成工程（例えば、触媒膜形成装置200、ステップS302）と、

25 前記触媒膜形成工程により形成された前記触媒膜を構成する前記触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、前記成長基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる配向成長工程（例えば、配向成長装置300、ステップS303）と、

前記配向成長工程により配向成長された前記カーボンナノチューブの先端部側に所定の金属膜の層を蒸着する金属膜蒸着工程（例えば、金属膜蒸着装置700、ステップS304）と、

前記金属膜蒸着工程により形成された前記金属膜に、所定の金属層を形成する金属層形成工程（例えば、金属層メッキ装置 800、ステップ S305）と、

前記カーボンナノチューブを前記成長基板から分離する基板分離工程（例えば、基板分離装置 600、ステップ S306）と、

5 を備えることを特徴とする。

本発明の第3の形態のカーボンナノチューブの製造方法によれば、カーボンナノチューブの製造方法における触媒膜形成工程により所定の成長基板の表面に触媒膜が形成され、配向成長工程により触媒膜を構成する触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、成長膜を介して金属基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブが配向成長され、金属膜蒸着工程によりカーボンナノチューブの先端部側に所定の金属膜の層が蒸着され、金属層形成工程により金属膜に所定の金属層が形成され、基板分離工程によりカーボンナノチューブが成長基板から分離されることによって、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

15 つまり、触媒膜を構成する触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、成長基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブが配向成長させて、カーボンナノチューブを製造することができるので、従来のアルコール溶液に基板を浸漬させてカーボンナノチューブを形成させるものよりも、より維持、管理が容易で、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

20 また、製造された複数のカーボンナノチューブは、その先端部が金属基板に埋設されて、金属基板の表面に略垂直に植設されてなるので、殆ど全てのカーボンナノチューブがその長さ方向に配向性よく、概平行に並ぶこととなる。

ここで、成長基板とは、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料により構成された基板である。なお、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料としては、シリコン（Si）及びシリコン化合物、例えば、炭化シリコン（SiC）などがある。

25 また、触媒膜とは、カーボンナノチューブが配向成長する際に必要な物質であり、その成長を促進させる物質である。なお、触媒膜としては、鉄、酸化鉄、コバルト、ニッケル等の材料を用いることができる。

このように配向性よく並んだ複数のカーボンナノチューブによつては、殆ど全てのカーボンナノチューブの長さ方向に電界を加えることが可能になり、電界がカーボンナノチューブの先端に集中し、そこに電子が局所的に集中するので、高効率に電子を放出することができる。つまり、抵抗値が低く、電流が流れやすくな

5 なって、電子の放出効率を向上させることができる。

また、カーボンナノチューブの一端部は金属基板の金属膜に埋設されているので、カーボンナノチューブが金属基板の内部で固定されることとなつて、カーボンナノチューブと金属基板との間の固定力が増加して、カーボンナノチューブが抜け落ちる可能性が少なくなり、耐久性が向上する。

10 また、成長基板上に配向成長させたカーボンナノチューブを金属基板（金属膜、金属層）に移植することにより、成長基板を再利用することができるので、高価なシリコンなどからなる成長基板を複数回に渡つて使用することができることとなつて、製造コストを抑えることができる。

また、本発明のカーボンナノチューブの製造方法において、

15 前記基板分離工程において、前記成長基板から分離した前記カーボンナノチューブを配向成長させる第2の配向成長工程（例えば、配向成長装置300によりカーボンナノチューブを配向成長させた図18（b）、（d）の工程）と、

前記第2の配向成長工程により配向成長された前記カーボンナノチューブの側面および前記カーボンナノチューブの後端部が埋設される前記金属膜の表面に、

20 所定の金属層を形成する第2の金属層形成工程（例えば、金属層メッキ装置800により金属層を形成させた図18（c）、（e）の工程）と、

前記第2の金属層形成工程により形成され積層された前記金属層を、前記カーボンナノチューブが配向成長した方向と交わる方向に切断し、所定の厚みの切断片を形成する金属層スライス工程（例えば、図18（g）の工程）と、

25 前記金属層スライス工程により形成された前記切断片の金属層を、前記カーボンナノチューブが配向成長した方向に所定量除去し、前記カーボンナノチューブを所定量露出する金属層除去工程（例えば、図18（h）、（i）の工程）と、
を備えるようにしてもよい。

カーボンナノチューブの配向成長と、金属層の形成を繰り返すなどして積層し

形成した金属層が、金属層スライス工程によりカーボンナノチューブが配向成長した方向と交わる方向に切断されて、所定の厚みを有する切断片がとり出され、金属層除去工程によりその切断片の金属層が、カーボンナノチューブが配向成長した方向に所定量除去され、カーボンナノチューブが所定量露出されることによって、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

特に、基板分離工程において形成された、金属膜（金属層）に配設されたカーボンナノチューブをもとに、カーボンナノチューブを配向成長することにより、高価なシリコンなどからなる成長基板を使用することなく、カーボンナノチューブを製造することができ、製造コストを抑えることができる。

10 また、本発明のカーボンナノチューブの製造方法において、
前記配向成長工程は、

所定の炭素含有化合物の気化ガスをイオン化するイオン化工程（例えば、第1の工程）と、

15 前記イオン化工程により、イオン化された前記炭素含有化合物の気化ガスに電界を作用させる電界作用工程（例えば、第2の工程）と、

前記金属基板又は前記成長基板を加熱する加熱工程（例えば、第3の工程）と、を備え、

20 前記電界作用工程において、イオン化された前記炭素含有化合物の気化ガスに電界を作用させることで、前記炭素含有化合物の気化ガスを前記金属基板又は前記成長基板に接触させて、前記金属基板又は前記成長基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブを配向成長させるようにしてもよい。

25 カーボンナノチューブ製造方法における配向成長工程において、イオン化工程によりイオン化された所定の炭素含有化合物の気化ガスに対し、電界作用工程により電界を作用させることにより、所定の炭素含有化合物の気化ガスを、加熱工程により加熱した前記金属基板又は前記成長基板に接触させて、金属基板又は成長基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる。

つまり、イオン化された所定の炭素含有化合物の気化ガスは、電界によるクーロン力の作用により加熱された金属基板又は成長基板に接触させられることにより、カーボンナノチューブを形成させるように反応させられる。また、形成され

たカーボンナノチューブは電界の作用により電界の向きに配向成長されるので、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

図面の簡単な説明

5 図1は、本発明にかかる第1の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造装置を示すブロック図である。

図2は、本発明にかかるカーボンナノチューブの製造装置における配向成長装置を示す模式図である。

10 図3は、本発明にかかる第1の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法の製造工程を示すフロー図である。

図4は、図3の各ステップに対応する説明図である。

図5は、配向成長装置におけるマイナスイオン発生器を示す模式図である。

図6は、配向成長装置における電界発生器を示す模式図である。

図7は、配向成長装置における高周波加熱器を示す模式図である。

15 図8は、カーボンナノチューブの配向成長の説明図である。

図9は、本発明にかかる第2の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造装置を示すブロック図である。

図10は、本発明にかかる第2の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法の製造工程を示すフロー図である。

20 図11は、図10の各ステップに対応する説明図である。

図12は、本発明にかかる第2の実施の形態の別の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造工程の説明図である。

25 図13は、カーボンナノチューブが金属基板の両面側に貫通して突出する部材の説明図であり、図13(a)は、突出前の状態、図13(b)は、突出後の状態である。

図14は、図13(b)のカーボンナノチューブ含有部材の利用についての説明図である。

図15は、本発明にかかる第3の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造装置を示すブロック図である。

図 1 6 は、本発明にかかる第 3 の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法の製造工程を示すフロー図である。

図 1 7 は、図 1 6 の各ステップに対応する説明図である。

図 1 8 は、本発明にかかる第 4 の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法の製造工程を示す説明図である。

図 1 9 は、本発明にかかる第 4 の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法の製造工程を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を図 1 から図 1 9 に基づいて説明する。

〔第 1 の実施の形態〕

図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態におけるカーボンナノチューブ製造装置を示すブロック図である。

図 1 に示されるように、カーボンナノチューブ製造装置 1 0 0 0 は、金属基板 1 の表面に成長膜であるシリコン層としてのシリコン膜 2 を形成する成長膜形成装置 1 0 0 と、そのシリコン膜 2 の表面に触媒膜 3 を形成する触媒膜形成装置 2 0 0 と、触媒膜 3 の触媒作用を利用し、シリコン膜 2 を介して金属基板 1 に複数のカーボンナノチューブ 4 ……を配向成長させる配向成長装置 3 0 0 と、シリコン膜 2 を除去し、カーボンナノチューブ 4 ……を金属基板 1 の表面に配設する成長膜除去装置 4 0 0 と、金属基板 1 を熔解し、金属基板 1 の表面に配設されたカーボンナノチューブ 4 ……の一端部 4 a を金属基板 1 に埋設し、カーボンナノチューブ 4 ……を金属基板 1 に植設する基板形成装置 5 0 0 等により構成されている。

成長膜形成装置 1 0 0 は、例えば、蒸着化装置であり、金属基板 1 の表面に成長膜としてのシリコン膜 2 を形成する装置である。

金属基板 1 は、例えば、銅、アルミニウム、クロム、ステンレス鋼などの導電性物質により構成される板状部材である。

成長膜形成装置 1 0 0 により金属基板 1 の表面に形成されるシリコン膜 2 は、例えば、n 型シリコンが数 nm ～ 数百 nm の厚さに蒸着されて形成される薄膜で

ある。

この成長膜とは、後述するカーボンナノチューブ4・・・が好適に成長するために形成される膜である。なお、カーボンナノチューブ4・・・を好適に成長させる材料としては、シリコン(Si)の他、炭化シリコン(SiC)などがある。

- 5 触媒膜形成装置200は、例えば、真空蒸着装置、分子線蒸着(MBE)装置、イオンプレーティング装置、イオンビーム蒸着装置、スパッタリング装置、メッキ装置であり、金属基板1の表面に形成されたシリコン膜2の表面に触媒膜3を形成して、成長基板50を形成する装置である。

- 10 触媒膜形成装置200によりシリコン膜2の表面に形成される触媒膜3は、例えば、鉄、酸化鉄、コバルト、ニッケル等が数nm～数百nmの厚さに蒸着されて形成される薄膜である。

この触媒膜3を構成する鉄、酸化鉄、コバルト、ニッケル等は、後述するカーボンナノチューブ4・・・が形成され、配向成長する際に必要な物質であり、その成長を促進させる物質である。

- 15 配向成長装置300は、成長基板50に複数のカーボンナノチューブ4・・・を配向成長させる装置であり、シリコン膜2を介して金属基板1に複数のカーボンナノチューブ4・・・を配向成長させる。

- 20 配向成長装置300は、図2に示されるように、内部空間が接続部303を介して連通している第1室301と第2室302を備え、第1室301に備えられるイオン化手段としてのマイナスイオン発生器10と、第2室302に備えられる電界発生手段としての電界発生器20と、加熱手段としての高周波加熱器30等を有している。

- 25 マイナスイオン発生器10は、直流電源11と、直流電源11の負極に接続されたマイナス高圧電極12と、直流電源11の正極に接続された接地電極13とにより構成されている。

マイナス高圧電極12と接地電極13とは所定の間隔をあけて対向するように配置されている。また、直流電源11の正極と接地電極13の間にアース14が備えられている。

マイナスイオン発生器10は、直流電源11から供給される直流電流により、

マイナス高圧電極 1 2 と接地電極 1 3 の間に直流電圧が加えられることによって、マイナス高圧電極 1 2 から接地電極 1 3 へ向けて電子を放出する。

電界発生器 2 0 は、直流電源 2 1 と、直流電源 2 1 の負極に接続されたカソード電極 2 2 と、直流電源 2 1 の正極に接続されたアノード電極 2 3 とにより構成
5 されている。

カソード電極 2 2 とアノード電極 2 3 とは所定の間隔をあけて対向するように配置されている。

電界発生器 2 0 は、直流電源 2 1 から供給される直流電流により、カソード電極 2 2 とアノード電極 2 3 の間に直流電圧が加えられることによって、アノード
10 電極 2 3 の上面からカソード電極 2 2 の下面へ向かう電界を発生させる。

また、アノード電極 2 3 は、後述するように、高周波加熱器 3 0 により加熱される加熱部の機能を兼ね備えており、磁性物質と導電性物質とが積層あるいは混合された材料で形成されている。

また、アノード電極 2 3 は、後述するように、成長基板 5 0 を載置する試料台
15 としての機能を兼ね備えており、アノード電極 2 3 におけるカソード電極 2 2 に対向する面に成長基板 5 0 が載置される。

高周波加熱器 3 0 は、高周波電源 3 1 と、高周波電源 3 1 に接続されたコイル 3 2 とにより構成されている。

高周波加熱器 3 0 は、高周波電源 3 1 によって供給される交流電流により、コ
20 イル 3 2 に交流電圧を加えることによって、コイル 3 2 に交流磁界を発生させるとともに、コイル 3 2 の周囲に高周波数の電磁波を発生する。

この高周波加熱器 3 0 のコイル 3 2 は、電界発生器 2 0 のアノード電極 2 3 の下面側であるカソード電極 2 2 に対する反対側において、コイル 3 2 の中心軸をアノード電極 2 3 の下面に垂直な向きに配置されている。この位置に配置された
25 コイル 3 2 において発生した電磁波は、加熱部としてのアノード電極 2 3 に照射されるようになっている。

アノード電極 2 3 に照射された電磁波は、アノード電極 2 3 に含まれる磁性物質により、その電磁波の磁束が集められることでその磁束が高速に変化する。磁束が高速に変化することに伴い、アノード電極 2 3 に含まれる導電性物質に渦電

流が発生する。この渦電流がアノード電極 2 3 に流れることにより、アノード電極 2 3 にはジュール熱による熱が発生し、アノード電極 2 3 の温度が上昇する。

成長膜除去装置 4 0 0 は、例えば、エッチング装置であり、エッチング装置内に貯留されたシリコン溶解液中に浸漬されたシリコン成分を溶解する装置である

5 。シリコン溶解液はシリコンを選択的に溶解する液である。

成長膜除去装置 4 0 0 は、シリコン膜 2 を溶解することで、シリコン膜 2 の表面のカーボンナノチューブ 4 …を金属基板 1 の表面に配設する。

基板形成装置 5 0 0 は、例えば、基板を加熱し溶解したり、溶解した基板を冷却し固化させたりする装置である。

10 基板形成装置 5 0 0 は、金属基板 1 を溶解し、金属基板 1 の表面に配設されたカーボンナノチューブ 4 …の一端部 4 a を所定の深さにまで沈み込ませた後、金属基板 1 を冷却し固化させて、カーボンナノチューブ 4 …を金属基板 1 に植設する。

次に、カーボンナノチューブ製造装置 1 0 0 0 におけるカーボンナノチューブ
15 の製造方法について説明する。

図 3 は、本発明の第 1 の実施の形態におけるカーボンナノチューブ製造方法の製造工程を示すフロー図であり、図 4 は、図 3 の各製造工程（ステップ）に対応する説明図である。

図 3 に示されるように、第 1 の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法は、主に、金属基板 1 を用意する金属基板準備工程（ステップ S 1 0 1）と、金属基板 1 の表面に成長膜としてのシリコン膜 2 を形成する成長膜形成工程（ステップ S 1 0 2）と、形成されたシリコン膜 2 の表面に触媒膜 3 を形成する触媒膜形成工程（ステップ S 1 0 3）と、形成された触媒膜 3 を構成する触媒粒子を核として取り込みつつ、シリコン膜 2 を介して金属基板 1 の表面にカーボン
20 ナノチューブ 4 …を配向成長させる配向成長工程（ステップ S 1 0 4）と、シリコン膜 2 を除去しカーボンナノチューブ 4 …を金属基板 1 の表面に配設する成長膜除去工程（ステップ S 1 0 5）と、金属基板 1 を溶解し、金属基板 1 の表面に配設されたカーボンナノチューブ 4 …の一端部 4 a をその溶解した金属基板 1 に埋設し、その後、その金属基板 1 を固化させる基板形成工程（ステップ S

106) と、の6工程(6ステップ)により構成されている。

ステップS101における金属基板準備工程は、図4(a)に示されるように、カーボンナノチューブ4...を形成する金属基板1の準備を行う工程である。

5 ステップS102における成長膜形成工程は、図4(b)に示されるように、成長膜形成装置100により、金属基板1の表面に成長膜としてのシリコン膜2を形成する工程である。

ステップS103における触媒膜形成工程は、図4(c)に示されるように、触媒膜形成装置200により、シリコン膜2の表面にさらに触媒膜3を形成する工程である。これにより、成長基板50が形成される。

10 ステップS104における配向成長工程は、図4(d)に示されるように、配向成長装置300により、シリコン膜2の表面にカーボンナノチューブ4...を配向成長させる工程である。

なお、カーボンナノチューブ4...は、触媒膜3を構成する物質の粒子を核として取り込みつつ成長する。

15 ここで、配向成長装置300における配向成長工程(S104)について、詳しく説明する。

配向成長工程は、主に、カーボンナノチューブを形成するための原料となる所定の炭素含有化合物の気化ガス(蒸気)をマイナスの電荷にチャージし、その気化ガスをマイナスイオン化する第1の工程と、マイナスの電荷にチャージされた炭素含有化合物の気化ガスを、電界がかけられたアノード電極23とカソード電極22の間に供給する第2の工程と、マイナスの電荷にチャージされた炭素含有化合物の気化ガスを、アノード電極23に載置された成長基板50に作用させて、カーボンナノチューブ4...を配向成長させる第3の工程と、により構成されている。

25 カーボンナノチューブを形成するための原料となる所定の炭素含有化合物とは、例えば、カーボン(C)を含む有機物であり、例えば、メタノール、エタノール、1-ブタノール、1-オクタノールなどを用いることができる。なお、本実施の形態においては、所定の炭素含有化合物(有機物)として、メタノールを用いた例について説明する。

まず、試料台としての電界発生装置 20 のアノード電極 23 の上面に、ステップ S 103 の触媒膜形成工程において触媒膜 3 が形成された金属基板 1（成長基板 50）を載置する。

5 そして、図 2 に示される配向成長装置 300 の第 1 室 301 と第 2 室 302 及び接続部 303 内の空気を真空ポンプ等で抜き取るとともに、第 1 室 301 と第 2 室 302 及び接続部 303 内へ不活性ガス（アルゴン等）を供給し、不活性ガスで装置内へ満たすようにガス置換を行う。

10 次いで、図示しない原料タンクに貯蔵されたメタノールを、加熱することや高真空にすることにより気化させた気化ガスであるメタノール蒸気 M... を第 1 室 301 に送り込む。

15 第 1 室 301 に送り込まれたメタノール蒸気 M... は、図 5 に示されるように、マイナスイオン発生装置 10 のマイナス高圧電極 12 と接地電極 13 の間を通過する。メタノール蒸気 M... が、マイナス高圧電極 12 と接地電極 13 の間を通過する際に、マイナス高圧電極 12 から放出された電子がメタノール蒸気 M... に衝突することにより、メタノール蒸気 M... はマイナスの電荷にチャージされ、メタノールイオン M i... となる。ここで、マイナスの電荷にチャージされたメタノールイオン M i... は、接地電極 13 へ引き付けられるが、後から送り込まれるメタノール蒸気 M... により、押し出されるように第 1 室 301 から送り出される。この工程が第 1 の工程である。

20 そして、メタノールイオン M i... は、接続部 303 を通り、第 2 室 302 へと送られる。

25 次いで、第 2 室 302 に送り込まれたメタノールイオン M i... は、図 6 に示されるように、電界発生装置 20 のカソード電極 22 とアノード電極 23 の間へ送られる。この際、電界発生装置 20 は、アノード電極 23 からカソード電極 22 へ向かう電界（図 6 中、矢印 A の向きの電界）をかけている。この工程が第 2 の工程である。

また、図 7 に示されるように、高周波加熱器 30 が出力した高周波数の電磁波により、アノード電極 23 に渦電流が発生し、アノード電極 23 は加熱され高温（例えば、600℃～1200℃）になる。そして、アノード電極 23 の上面に

載置された成長基板 50 はアノード電極 23 を介して加熱され、同様に高温になる。

電界発生装置 20 のカソード電極 22 とアノード電極 23 の間へ送られたメタノールイオン $M i \cdots$ は、マイナスの電荷にチャージされているので、アノード電極 23 からカソード電極 22 へ向かう電界の作用、クーロン力により、アノード電極 23 側へ引き寄せられる。そして、アノード電極 23 に載置された成長基板 50 にまで引き寄せられたメタノールイオン $M i \cdots$ が、成長基板 50 の金属基板 1 に形成された触媒膜 3 に接触する。成長基板 50 の金属基板 1 及び触媒膜 3 は、アノード電極 23 を介し、高周波加熱器 30 により高温（例えば、600℃～1200℃）に加熱されているので、メタノールイオン $M i \cdots$ は成長基板 50（触媒膜 3）上で熱分解する。この熱分解を行う反応時間は 30 分程度が好ましく、さらに好ましい反応時間は 30 分以上である。そして、図 8 に示されるように、メタノールイオン $M i \cdots$ に含まれるカーボンが成長基板 50 の金属基板 1（触媒膜 3）上に残され、熱分解により発生した水（ H_2O ）と水素（ H_2 ）は、装置外（第 2 室 102）へ排気される。

なお、メタノールイオン $M i \cdots$ は、成長基板 50 の表面で熱分解され、カーボンナノチューブ 4 \cdots が形成される反応速度に応じて送られることが、反応効率の上では好適な条件である。また、そのように必要以上に過剰のメタノールイオン $M i \cdots$ が供給されないことは、装置の維持、管理における安全上好ましいことである。

このメタノールイオン $M i \cdots$ の熱分解が繰り返されることにより、成長基板 50 の金属基板 1（触媒膜 3）上にカーボンが蓄積される。そして、蓄積されるカーボンは、触媒膜 3 を構成する鉄などの粒子を触媒として取り込みつつ、カーボンナノチューブ 4 \cdots を形成する。この工程が第 3 の工程である。

なお、カーボンが触媒との化学反応を起こすためには、最外郭電子の持つエネルギーが高くなる必要があるので、このような高温下での反応（カーボンナノチューブ形成工程）を行う必要がある。

カーボンナノチューブ 4 \cdots が形成される成長基板 50 のシリコン膜 2 はアノード電極 23 を介し直流電源 21 によりプラスの電荷にチャージされているため

、カーボンナノチューブ4・・・もプラスの電荷にチャージされることになる。カ
ソード電極22とアノード電極23の間には、アノード電極23からカソード電
極22へ向かう電界（図6、図8中、矢印Aの向きの電界）がかけられているの
で、カーボンナノチューブ4・・・の先端部4bは、カソード電極22側の上方
5 5に引き寄せられる。この電界の作用により、カーボンナノチューブ4・・・はその
先端部4bが上方に引っ張られながら形成され、成長する。そのため、カーボ
ンナノチューブ4・・・は、成長基板50から略垂直方向に配向成長する。この際
、カーボンナノチューブ4・・・は、触媒膜3を構成する触媒粒子を取り込みつつ
成長する。

- 10 なお、カーボンナノチューブ4・・・は、アノード電極23からカソード電極2
2へ向かう電界の向きに配向成長するので、成長基板50がその電界と垂直に載
置されていれば、カーボンナノチューブ4・・・は、成長基板50の金属基板1か
ら垂直方向に配向成長する。

15 このように、ステップS104において、カーボンナノチューブ4・・・が成長
基板50の金属基板1上に配向成長される。

ステップS105における成長膜除去工程は、図4（e）に示されるように、
成長膜除去装置400により、成長膜としてのシリコン膜2を除去する工程であ
る。

- 20 シリコン膜2が、成長膜除去装置400に貯留されたシリコン溶解液により溶
解されて除去されることに伴い、シリコン膜2を介して金属基板1上に形成され
たカーボンナノチューブ4・・・は、金属基板1の表面に配設される。

- 25 このようなシリコン溶解液により、シリコン膜2をゆっくり溶解することによ
り、シリコン膜2上のカーボンナノチューブ4・・・は、徐々に金属基板1上に落
とし込まれて配設されるので、配向成長された形状を維持しつつ、カーボンナノ
チューブ4・・・は金属基板1の表面に配設される。

ステップS106における基板形成工程は、図4（f）に示されるように、基
板形成装置500により、金属基板1の表面に配設されたカーボンナノチューブ
4・・・の一端部4aを金属基板1に埋設し、金属基板1にカーボンナノチューブ
4・・・を植設する工程である。

金属基板1が、例えば、銅(Cu)により構成されている場合、基板形成装置500により金属基板1を融点(約1084℃)以上に加熱して熔解し、金属基板1の表面に配設されたカーボンナノチューブ4...の一端部4aが、所定の深さにまで沈み込ませるように埋設する。次いで、基板形成装置500により金属

5 基板1を冷却し、金属基板1を固化させてカーボンナノチューブ4...を金属基板1に固定するように植設する。

このように、金属基板1に植設されたカーボンナノチューブ4...は、例えば、直径は、数nm~十数nmで、長さは、1μm~数十μmであり、100万~100億本/mm²程度、形成されている。

10 このように、本発明にかかるカーボンナノチューブ製造装置1000を使用したカーボンナノチューブの製造方法によれば、メタノール蒸気M...をマイナスイオン発生器10によりマイナスの電荷にチャージしたメタノールイオンMi...を、電界中に置かれた成長基板50の表面で熱分解させることにより、カーボンナノチューブ4...を成長基板50の金属基板1の表面に配向成長させて、形

15 成、製造することができる。そして、金属基板1にカーボンナノチューブ4...を配向性よく配設することができる。

そして、本発明によれば、電界中でカーボンナノチューブを形成することにより、容易に配向性よくカーボンナノチューブを成長させることができる。

また、カーボンナノチューブ4...の原料としてのメタノールは、図示しない

20 原料タンクに貯蔵されており、熱分解を行いカーボンナノチューブ4...を形成する必要分のメタノールイオンMi...が、高温に加熱されたアノード電極23や成長基板50に供給されるので、供給過剰なメタノールが爆発、炎上することを防止する上で、装置の維持、管理を行いやすい。特に、装置内の気体は不活性ガスに置換されているので、メタノールが空気(酸素)と混合することがないので、より安全である。

25

また、成長基板50の表面で熱分解させるメタノールイオンMi...は、カーボンナノチューブ4...が形成される反応速度に応じて送られるので、生成効率よくカーボンナノチューブ4...を製造することができる。

また、このように製造されたカーボンナノチューブ4...は、その一端部4

aが金属基板1に埋設されて、金属基板1の表面に略垂直に植設されてなるので、カーボンナノチューブ4・・・がその長さ方向に配向性よく、概平行に並ぶこととなる。このように配向性よく並んだ複数のカーボンナノチューブ4・・・によっては、殆ど全てのカーボンナノチューブ4・・・の長さ方向に電界を加えることが可能になり、電界がカーボンナノチューブ4・・・の先端に集中し、そこに電子が局所的に集中するので、高効率に電子を放出することができ、抵抗値が低く、電流が流れやすくなって、電子の放出効率を向上させることができる。つまり、カーボンナノチューブ4・・・は、例えば、電子の放出を行う電子放出電極などに、好適に用いることができる。

10 〔第2の実施の形態〕

次に、本発明の第2の実施の形態について説明する。なお、第1の実施の形態と同一部分には同一符号を付し、異なる部分についてのみ説明する。

図9は、本発明の第2の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造装置を示すブロック図である。

15 図9に示されるように、カーボンナノチューブ製造装置2000は、シリコン層であるシリコン基板5の表面に触媒膜3を形成して成長基板55を形成する触媒膜形成装置200と、触媒膜3の触媒作用を利用し、成長基板55（シリコン基板5）に複数のカーボンナノチューブ4・・・を配向成長させる配向成長装置300と、熔解した金属基板1Aに、成長基板55（シリコン基板5）の表面に配
20 向成長されたカーボンナノチューブ4・・・の先端部4bを挿入し、カーボンナノチューブ4・・・を金属基板1Aに植設する基板形成装置550と、カーボンナノチューブ4・・・をシリコン基板5から分離する基板分離装置600等により構成されている。

25 基板形成装置550は、例えば、金属基板1Aを加熱し熔解したり、熔解した金属基板1Aを冷却し固化させたりする装置であるとともに、熔解した金属基板1Aに、シリコン基板5の表面に成長されたカーボンナノチューブ4・・・の先端部4bを埋設し、カーボンナノチューブ4・・・を金属基板1Aに植設する装置である。

基板分離装置600は、シリコン基板5からカーボンナノチューブ4・・・を分

離する装置であり、金属基板 1 A にカーボンナノチューブ 4・・・を配設する装置である。

次に、カーボンナノチューブ製造装置 2 0 0 0 におけるカーボンナノチューブの製造方法について説明する。

- 5 図 1 0 は、本発明の第 2 の実施の形態におけるカーボンナノチューブ製造方法の製造工程を示すフロー図であり、図 1 1 は、図 1 0 の各製造工程（ステップ）に対応する説明図である。

- 図 1 0 に示されるように、第 2 の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法は、主に、シリコン基板 5 を用意する成長基板準備工程（ステップ S 2
10 0 1）と、シリコン基板 5 の表面に触媒膜 3 を形成する触媒膜形成工程（ステップ S 2 0 2）と、形成された触媒膜 3 を構成する触媒粒子を核として取り込みつつ、シリコン基板 5 の表面にカーボンナノチューブ 4・・・を配向成長させる配向成長工程（ステップ S 2 0 3）と、溶解した金属基板 1 A に、シリコン基板 5 の表面に配向成長されたカーボンナノチューブ 4・・・の先端部 4 b を挿入し、その
15 後、その金属基板 1 A を固化させる基板形成工程（ステップ S 2 0 4）と、カーボンナノチューブ 4・・・をシリコン基板 5 から分離する基板分離工程（ステップ S 2 0 5）と、の 5 工程（5 ステップ）により構成されている。

- ステップ S 2 0 1 における成長基板準備工程は、図 1 1 （a）に示されるように、カーボンナノチューブ 4・・・を形成するシリコン基板 5 の準備を行う工程で
20 ある。

シリコン基板 5 は、例えば、n 型シリコンにより構成される板状部材である。

ステップ S 2 0 2 における触媒膜形成工程は、図 1 1 （b）に示されるように、触媒膜形成装置 2 0 0 により、シリコン基板 5 の表面に触媒膜 3 を形成して成長基板 5 5 を形成する工程である。

- 25 ステップ S 2 0 3 における配向成長工程は、図 1 1 （c）に示されるように、配向成長装置 3 0 0 により、成長基板 5 5 のシリコン基板 5 の表面にカーボンナノチューブ 4・・・を配向成長させる工程である。

カーボンナノチューブ 4・・・は、図 2 に示される配向成長装置 3 0 0 により配向成長され、形成される。

なお、配向成長工程におけるカーボンナノチューブ4・・・を配向成長させる方法は、第1の実施の形態のステップS104とほぼ同様であり、また、配向成長装置300は同様の装置であるので、説明は省略する。

- 5 ステップS204における基板形成工程は、図11(d)に示されるように、
基板形成装置550により、熔解した金属基板1Aに、シリコン基板5の表面に
配向成長されたカーボンナノチューブ4・・・の先端部4bを挿入し、その後、そ
の金属基板1Aを固化させる工程である。

金属基板1Aは、例えば、銅、アルミニウム、クロム、ステンレス鋼などの導電性物質により構成される。

- 10 金属基板1Aが、例えば、銅により構成されている場合、基板形成装置550
により金属基板1Aを融点（約1084℃）以上に加熱して熔解し、配向成長工
程（S203）においてシリコン基板5の表面に配向成長されたカーボンナノチ
ューブ4・・・の先端部4bを、所定の深さにまで挿入する。次いで、基板形成装
置550により金属基板1Aを冷却し、金属基板1Aを固化させてカーボンナノ
15 チューブ4・・・を金属基板1Aに固定するように植設する。この基板形成工程は、
カーボンナノチューブ植設工程ともいえ、基板形成装置550はカーボンナノ
チューブ植設装置ともいえる。

- 20 ステップS205における基板分離工程は、図11(e)に示されるように、
基板分離装置600により、シリコン基板5からカーボンナノチューブ4・・・を
分離し、金属基板1Aにカーボンナノチューブ4・・・を配設する工程である。

シリコン基板5からカーボンナノチューブ4・・・を分離する方法としては、例えば、基板分離装置600としての加熱装置によりシリコン基板5を加熱し、熔解したシリコン基板5からカーボンナノチューブ4・・・を抜き取る方法がある。

- 25 また、シリコン基板5からカーボンナノチューブ4・・・を分離する方法として、
、例えば、基板分離装置600としてのレーザ照射装置により、シリコン基板5
側に近い部分でカーボンナノチューブ4・・・にレーザを照射することによりカー
ボンナノチューブ4・・・を切断する方法がある。

また、シリコン基板5からカーボンナノチューブ4・・・を分離する方法として、例えば、基板分離装置600としての磁石（電磁石あるいは永久磁石）により

、シリコン基板 5 に触媒として分布配置されている鉄或いは分離用に配置されている鉄を磁石に引き寄せることにより、シリコン基板 5 に力を加えてカーボンナノチューブ 4... を分離する方法がある。

5 このように、金属基板 1 A に植設されたカーボンナノチューブ 4... は、例えば、直径は、数 nm ～ 十数 nm で、長さは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ ～ 数十 μm であり、 $100\text{ 万} \sim 100\text{ 億本/mm}^2$ 程度、形成されている。

10 このように、本実施の形態にかかるカーボンナノチューブの製造方法によれば、メタノール蒸気 M... をマイナスイオン発生器 10 によりマイナスの電荷にチャージしたメタノールイオン M i... を、電界中に置かれた成長基板 55 のシリコン基板 5 の表面で熱分解させることにより、カーボンナノチューブ 4... をシリコン基板 5 の表面に配向成長させた後、金属基板 1 A に植設することにより、カーボンナノチューブ 4... を形成、製造することができる。そして、本発明によれば、電界中でカーボンナノチューブを形成することにより、容易に配向性よくカーボンナノチューブを成長させることができる。

15 特に、シリコン基板 5 の表面に配向成長させたカーボンナノチューブ 4... を金属基板 1 A に植設し、移植するので、高価なシリコン基板 5 を複数回にわたって使用することができることとなって、製造コストを抑えることができる。

20 また、成長基板 50 のシリコン基板 5 の表面で熱分解させるメタノールイオン M i... は、カーボンナノチューブ 4... が形成される反応速度に応じて送られるので、生成効率よくカーボンナノチューブ 4... を製造することができるとともに、そのようにカーボンナノチューブ 4... を形成する必要分のメタノールイオン M i... が、高温に加熱されたアノード電極 23 や金属基板 1 に供給されるので、供給過剰なメタノールが爆発、炎上することを防止する上で、装置の維持、管理を行いやすく、安全である。

25 次に、第 2 の実施の形態の別の実施の形態について説明する。

図 12 は、第 2 の実施の形態の別の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造工程の説明図である。

図 12 に示されるように、第 2 の実施の形態の別の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法は、主に、シリコン基板 5 を用意する成長基板準備工

程（図 1 2（a））と、シリコン基板 5 の表面に触媒膜 3 を形成する触媒膜形成工程（図 1 2（b））と、形成された触媒膜 3 を構成する触媒粒子を核として取り込みつつ、シリコン基板 5 の表面にカーボンナノチューブ 4・・・を配向成長させる配向成長工程（図 1 2（c））と、配向成長させたカーボンナノチューブ 4・
5 ・・・の側面周囲を覆う金属膜 1 1 1 a を蒸着する金属膜蒸着工程（図 1 2（d））と、溶解した金属基板 1 A に、カーボンナノチューブ 4・・・の先端部 4 b を挿入し、その後、その金属基板 1 A を固化させる基板形成工程（図 1 2 e））と、カーボンナノチューブ 4・・・をシリコン基板 5 から分離する基板分離工程（図 1 2（f））と、金属膜 1 1 1 a を除去する金属膜除去工程（図 1 2（g））と、の 7
10 工程により構成されている。

図 1 2（a）に示される成長基板準備工程は、カーボンナノチューブ 4・・・を形成するシリコン基板 5 の準備を行う工程である。

シリコン基板 5 は、例えば、n 型シリコンにより構成される板状部材である。

図 1 2（b）に示される触媒膜形成工程は、触媒膜形成装置 2 0 0 により、シリコン基板 5 の表面に触媒膜 3 を形成して成長基板 5 5 を形成する工程である。
15

図 1 2（c）に示される配向成長工程は、配向成長装置 3 0 0 により、成長基板 5 5 のシリコン基板 5 の表面にカーボンナノチューブ 4・・・を配向成長させる工程である。

カーボンナノチューブ 4・・・は、図 2 に示される配向成長装置 3 0 0 により配向成長され、形成される。
20

なお、配向成長工程におけるカーボンナノチューブ 4・・・を配向成長させる方法は、第 1 の実施の形態のステップ S 1 0 4 とほぼ同様であり、また、配向成長装置 3 0 0 は同様の装置であるので、説明は省略する。

図 1 2（d）に示される金属膜蒸着工程は、例えば、金属膜蒸着装置により、カーボンナノチューブ 4・・・の側面周囲及びシリコン基板 5 の表面に金属膜 1 1 1 a を蒸着する工程である。なお、金属膜蒸着装置は、触媒膜形成装置 2 0 0 と同様の装置であり、例えば、真空蒸着装置、分子線蒸着（MBE）装置、イオンプレーティング装置、イオンビーム蒸着装置、スパッタリング装置、メッキ装置である。
25

そして、金属膜蒸着装置は、シリコン基板 5 の表面側に、導電性の金属、例えば、アルミニウムや銅、銀、ニッケルなどの金属膜 1 1 1 a を数 nm ～ 数百 nm の厚さに蒸着する。

5 なお、この金属膜 1 1 1 a は、カーボンナノチューブ 4 … を完全に覆うことはなく、カーボンナノチューブ 4 … の先端部 4 b は金属膜 1 1 1 a 表面に突出している。

10 図 1 2 (e) に示される基板形成工程は、基板形成装置 5 5 0 により、熔解した金属基板 1 A に、シリコン基板 5 の表面に配向成長されたカーボンナノチューブ 4 … の先端部 4 b を挿入し、その後、その金属基板 1 A を固化させて、カーボンナノチューブ 4 … を金属基板 1 A に植設する工程である。金属基板 1 A は、例えば、銅、アルミニウム、クロム、ステンレス鋼などの導電性物質により構成される。

15 なお、カーボンナノチューブ 4 を金属膜 1 1 1 a で覆う金属膜蒸着処理を予め行うことにより、熔解した金属基板 1 A がカーボンナノチューブ 4 に接合し易くなる。この現象はハンダ付けなどのいわゆるヌレ現象と同様であり、一度でも蒸着などでカーボンナノチューブ 4 に金属が付着すると、熔解した金属基板 1 A は容易にカーボンナノチューブ 4 に付着しやすくなるので、その現象を利用することにより、好適にカーボンナノチューブ 4 … を金属基板 1 A に植設する。

20 図 1 2 (f) に示される基板分離工程は、基板分離装置 6 0 0 により、シリコン基板 5 からカーボンナノチューブ 4 … を分離し、金属基板 1 A にカーボンナノチューブ 4 … を配設する工程である。なお、その方法は、第 2 の実施の形態と同様であるので、説明は省略する。

図 1 2 (g) に示される金属膜除去工程は、金属膜除去装置により、金属膜 1 1 1 a を除去する工程である。

25 金属膜除去装置は、例えば、金属膜 1 1 1 a を溶解する装置であり、金属膜除去装置に貯留された金属膜溶解液（例えば、塩酸、硝酸、硫酸など）により、金属膜 1 1 1 a を選択的に溶解する。

なお、金属膜溶解液は、金属膜 1 1 1 a を構成する金属と、金属基板 1 A を構成する金属の組み合わせに応じて、金属膜 1 1 1 a を選択的に溶解するものを用

いることが好ましい。また、金属膜溶解液の種類に応じて、金属膜 111a を構成する金属と、金属基板 1A を構成する金属の組み合わせを考慮して形成することが好ましい。

5 このように、金属基板 1A に植設されたカーボンナノチューブ 4... は、例えば、直径は、数 nm ～ 十数 nm で、長さは、1 μ m ～ 数十 μ m であり、100 万 ～ 100 億本 / mm² 程度、形成されている。

このようなカーボンナノチューブの製造方法によっても、容易に配向性よくカーボンナノチューブを成長させることができる。そして、金属基板 1A にカーボンナノチューブ 4... を配向性よく配設することができる。

10 なお、図 12 (g) に示される金属基板 1A には、その金属基板 1A の片面側にカーボンナノチューブ 4... が露出するように配設されているが、金属基板 1A の両面側にカーボンナノチューブ 4... が露出するように配設されるようにしてもよい。

15 例えば、第 2 の実施の形態の別の実施の形態であるカーボンナノチューブの製造工程における基板分離工程（図 12 (f) 参照）において形成された、図 13 (a) に示されるような、金属基板 1A と金属膜 111a の 2 層間にわたるようにカーボンナノチューブ 4... が埋設された部材を、所定の溶解液（例えば、塩酸、硝酸、硫酸など）に浸漬し、金属基板 1A と金属膜 111a とを所定量溶解することにより、図 13 (b) に示されるように、金属基板 1A の両面側にカーボンナノチューブ 4... が露出するようにすることができる。なお、カーボンナノチューブ 4... は、金属基板 1A を貫通するようにその両面側に露出している。

25 カーボンナノチューブ 4... が金属基板 1A などの表面から露出する程度は、金属基板 1A や金属膜 111a を溶解する程度により調整することができる。そして、各カーボンナノチューブ 4... は、金属基板 1A などの表面から適当な寸法突出し、露出するようになっている。

なお、溶解液は、金属基板 1A と金属膜 111a とをともに溶解することができる溶解液でもよく、また、金属基板 1A と金属膜 111a とをそれぞれ溶解する複数種類の溶解液であってもよい。

このような、図13(b)に示される、金属基板1Aの両面側にカーボンナノチューブ4...が露出する部材の利用分野について説明する。

カーボンナノチューブ4は、電界中において電子eを放出する物質として知られており、電子放出電極として利用されることがある。

- 5 この電子を放出する現象は、一般に電界放出と呼ばれる現象であり、固体表面に強い電界がかかると、電子を固体内に閉じこめている表面のポテンシャル障壁が低く且つ薄くなり、電子がトンネル効果により真空中に放出される現象である。特に、曲率半径が小さい物質が電界中に置かれると、曲率半径が小さい尖った領域に電荷が集中し、電子の放出が容易になる。これは、電荷の先端集中現象と
- 10 いわれる放電工学ではよく知られた現象である。特に、ダイヤモンド構造(diamond structure)の物質は負性電子親和力(Negative Electron Affinity)があり、伝導電子が容易に放出される性質を有する。

- このようなダイヤモンド構造的物質には、カーボンナノチューブ4のように、主に炭素原子より構成されるものが挙げられる。このカーボンナノチューブ4は
- 15 直径が小さい細い物質なので電荷の先端集中現象によりカーボンナノチューブ4内の電子はクーロン力により最もプラス電位に近い領域に集中する。ここで、カーボンナノチューブ4に加えられる電界が電子放出のしきい値よりも大きい場合には、カーボンナノチューブ4の曲率半径が小さい先端部に集中した電子の一部が空間に放出される。また、このカーボンナノチューブ4は直径が数ナノメートルの極めて細いチューブ状物質であり、弱い電界でも電子の放出が起こる。
- 20

- カーボンナノチューブ4の電子放出量はカーボンナノチューブ4の温度に比例して指数関数的に増加する。従って、カーボンナノチューブ4から多量に電子を放出させるには、図14に示すように熱源Hを用いてカーボンナノチューブ4の温度を上昇させることによりカーボンナノチューブ4の内部の電子が持つエネルギーを増加する必要がある。カーボンナノチューブ4の中を熱は非常に高速に伝導するので、熱源Hからの熱エネルギーが金属膜111aや金属基板1Aを介して間接的にカーボンナノチューブ4に伝えられる場合よりも、カーボンナノチューブ4に直接的に熱が伝導される場合の方が電子放出の効率を向上させることができる。従って、電子放出電極としての最適な構造は、図14に示すように、電
- 25

極を貫通するようにその電極の両面にカーボンナノチューブ4が露出する構造である。

図14に示すように、金属膜111a側の面に突出して配置されるカーボンナノチューブ4を熱源Hにより直接的に加熱し、金属基板1A側の面に露出して配置されたカーボンナノチューブ4から電子を放出する場合、熱エネルギーが効率よく電子の運動エネルギーに変換される。カーボンナノチューブ4の先端から電子を持続的に放出するためには、金属基板1A等を経由して電子をカーボンナノチューブ4に供給する必要がある。供給される電子は、カーボンナノチューブ4から放出された電子が、電子収集電極や負荷抵抗を経由して電子放出電極に再び帰還したものである。図14に示す電子放出と電子供給が持続的に繰り返すならば、電子は循環することとなり消費されない。この電子が負荷抵抗を通過する際に電子の運動エネルギーが熱エネルギーとして外部に放出されるが、この放出エネルギーに相当する熱エネルギーは熱源Hから供給されるので、エネルギーの保存則は成立する。

例えば、熱源として自動車のエンジンから発生する熱エネルギーや、焼却炉においてゴミなどが燃焼される際に発生する熱エネルギーなど、排熱のエネルギーを有効に利用することができる。このような排熱のエネルギーを有効に利用する技術は、持続的に地球環境を保持するためには必要な技術である。

〔第3の実施の形態〕

次に、本発明の第3の実施の形態について説明する。なお、第1、第2の実施の形態と同一部分には同一符号を付し、異なる部分についてのみ説明する。

図15は、本発明の第3の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造装置を示すブロック図である。

図15に示されるように、カーボンナノチューブ製造装置3000は、シリコン層であるシリコン基板5の表面に触媒膜3を形成して成長基板55を形成する触媒膜形成装置200と、触媒膜3の触媒作用を利用し、成長基板55（シリコン基板5）に複数のカーボンナノチューブ4・・・を配向成長させる配向成長装置300と、配向成長させたカーボンナノチューブ4・・・の先端部4b側に金属膜111aを蒸着する金属膜蒸着装置700と、蒸着した金属膜111aにさらに

金属層 1 1 1 b をメッキする金属層メッキ装置 8 0 0 と、カーボンナノチューブ 4・・・をシリコン基板 5 から分離する基板分離装置 6 0 0 等により構成されている。

5 このカーボンナノチューブ製造装置 3 0 0 0 におけるカーボンナノチューブの製造方法について説明する。

図 1 6 は、本発明の第 3 の実施の形態におけるカーボンナノチューブ製造方法の製造工程を示すフロー図であり、図 1 7 は、図 1 6 の各製造工程（ステップ）に対応する説明図である。

10 図 1 6 に示されるように、第 3 の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法は、主に、シリコン基板 5 を用意する成長基板準備工程（S 3 0 1）と、シリコン基板 5 の表面に触媒膜 3 を形成する触媒膜形成工程（S 3 0 2）と、形成された触媒膜 3 を構成する触媒粒子を核として取り込みつつ、シリコン基板 5 の表面にカーボンナノチューブ 4・・・を配向成長させる配向成長工程（S 3 0 3）と、配向成長させたカーボンナノチューブ 4・・・の先端部 4 b 側に金属膜 1 1 1 a を蒸着する金属膜蒸着工程（S 3 0 4）と、蒸着した金属膜 1 1 1 a にさらに金属層 1 1 1 b をメッキする金属層形成工程としての金属層メッキ工程（S 3 0 5）と、カーボンナノチューブ 4・・・をシリコン基板 5 から分離する基板分離工程（S 3 0 6）と、の 6 工程（6 ステップ）により構成されている。

20 ステップ S 3 0 1 における成長基板準備工程は、図 1 7 （a）に示されるように、カーボンナノチューブ 4・・・を形成するシリコン基板 5 の準備を行う工程である。

シリコン基板 5 は、例えば、n 型シリコンにより構成される板状部材である。

25 ステップ S 3 0 2 における触媒膜形成工程は、図 1 7 （b）に示されるように、触媒膜形成装置 2 0 0 により、シリコン基板 5 の表面に触媒膜 3 を形成して成長基板 5 5 を形成する工程である。

ステップ S 3 0 3 における配向成長工程は、図 1 7 （c）に示されるように、配向成長装置 3 0 0 により、成長基板 5 5 のシリコン基板 5 の表面にカーボンナノチューブ 4・・・を配向成長させる工程である。

カーボンナノチューブ 4・・・は、図 2 に示される配向成長装置 3 0 0 により配

向成長され、形成される。

なお、配向成長工程におけるカーボンナノチューブ4...を配向成長させる方法は、第1の実施の形態のステップS104とほぼ同様であり、また、配向成長装置300は同様の装置であるので、説明は省略する。

- 5 ステップS304における金属膜蒸着工程は、図17(d)に示されるように、金属膜蒸着装置700により、カーボンナノチューブ4...の先端部4b側に金属膜111aを蒸着する工程である。なお、金属膜蒸着装置700は、触媒膜形成装置200と同様の装置であり、例えば、真空蒸着装置、分子線蒸着(MBE)装置、イオンプレーティング装置、イオンビーム蒸着装置、スパッタリング装置、メッキ装置である。

そして、金属膜蒸着装置700は、カーボンナノチューブ4...の先端部4b側に、例えば、アルミニウムやニッケル、銅の金属膜111aを数nm~数百nmの厚さに蒸着する。

- 15 ステップS305における金属層メッキ工程は、図17(e)に示されるように、金属層メッキ装置800により、蒸着した金属膜111aにさらに金属層111bをメッキする工程である。なお、金属層メッキ装置800は、一般的なメッキ装置を適用することができる。

- 20 そして、例えば、金属層メッキ装置800のメッキ槽中に貯留した銅メッキ用溶液(例えば、硫酸銅(CuSO_4)50グラム、硫酸(H_2SO_4)12.5cc、水(H_2O)225cc、塩化ナトリウム(NaCl)微量、の配合割合)に、シリコン基板5(表面に形成されたカーボンナノチューブ4...に金属膜111aが蒸着されたシリコン基板5)を浸漬して、その金属膜111aの表面に金属層111b(例えば、銅で構成される金属層)を数nm~数百nmの厚さにメッキする。なお、本実施の形態においては、40~50℃の銅メッキ用溶液中
- 25 に浸漬したシリコン基板5の金属膜111aに、0.05~0.1Aの電流密度によるメッキ処理を1時間行い、金属層111bを形成した。

なお、金属層メッキ装置800によるメッキは銅メッキに限らず、金、インジウム、銀、ニッケル合金(Pure Ni, Ni-Fe系, Ni-Cr系, Ni-Cu系)、コバルト合金(Pure Co, Co-Ni系, Co-Cr系, Co-Fe系)、鉄合金(Pure Fe, Fe-Cr系,

Fe-Ta系)、アルミニウム合金 (Pure Al, Al-Cu系, Al-Ti系, Al-Nd系) などの金属によるメッキであってもよい。

5 ステップS 3 0 6における基板分離工程は、図1 7 (f) に示されるように、基板分離装置6 0 0により、シリコン基板5からカーボンナノチューブ4・・・を分離し、金属基板 (金属膜1 1 1 a、金属層1 1 1 b) にカーボンナノチューブ4・・・を配設する工程である。

10 シリコン基板5からカーボンナノチューブ4・・・を分離する方法としては、第2の実施の形態で説明した方法の他、例えば、シリコン基板5に大電流を流してシリコン基板5を高温にして、カーボンナノチューブ4・・・が剥がれ易くして分離する方法や、超音波をシリコン基板5に作用させることによりカーボンナノチューブ4・・・を剥がれ易くして分離する方法などがある。

15 このように、金属膜1 1 1 aと金属層1 1 1 bにより構成される金属基板に植設されたカーボンナノチューブ4・・・は、例えば、直径は、数nm～十数nmで、長さは、1 μ m～数十 μ mであり、1 0 0万～1 0 0億本/mm²程度、形成されている。

このような装置、方法であっても、第1、第2の実施の形態と同様に、好適にカーボンナノチューブ4を形成することができる。そして、金属基板にカーボンナノチューブ4・・・を配向性よく配設することができる。

20 なお、図1 7 (e) に示される金属層メッキ工程により、金属層1 1 1 bが形成されたシリコン基板5のカーボンナノチューブ4を再び配向成長装置3 0 0により成長させてもよい。

〔第4の実施の形態〕

次に、本発明の第4の実施の形態について説明する。なお、第1から第3の実施の形態と同一部分には同一符号を付し、異なる部分についてのみ説明する。

25 図1 8、図1 9は、本発明の第4の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造工程の説明図である。

図1 8、1 9に示されるように、第4の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法は、本発明の第3の実施の形態において製造された、図1 7 (f) に示される金属膜1 1 1 aと金属層1 1 1 bとからなる金属基板にカーボンナ

ノチューブ4・・・が配設されたカーボンナノチューブ基板（CNT基板）をもとに、より多くのCNT基板を製造するようにカーボンナノチューブを製造する方法である。

図18（a）は、第3の実施の形態において製造されたCNT基板である。

- 5 このCNT基板を、配向成長装置300の所定の位置（電界発生装置20のアノード基板23上）に載置し、第2の配向成長工程としてCNT基板に配設されたカーボンナノチューブ4・・・の先端部から、さらにカーボンナノチューブ4・・・を配向成長させる（図18（b）参照）。

- 10 次いで、第2の実施の形態における金属膜蒸着工程（図12（d）参照）と同様に、例えば、金属膜蒸着装置により、第2の金属層形成工程としてカーボンナノチューブ4・・・の側面周囲及び金属膜111aの表面に金属層111bを蒸着する（図18（c）参照）。

- 15 そして、さらに、配向成長装置300によりカーボンナノチューブ4・・・を配向成長させ（図18（d）参照）、そのカーボンナノチューブ4・・・の側面周囲及び金属層111bの表面に、金属膜蒸着装置によって金属層111bを蒸着する（図18（e）参照）。

- 20 このように、カーボンナノチューブ4・・・の配向成長と、金属層111bの蒸着を繰り返すことにより、図19（f）に示されるように、カーボンナノチューブ4・・・をより長く配向成長させるとともに、厚い金属層111bにより覆ったCNT基板状のものを形成する。

そして、図19（f）に示されるCNT基板状のものの、厚い金属層111b部分をカーボンナノチューブ4の配向成長方向と垂直に、ダイヤモンドカッターなどを有する切断装置によって、所定の厚さに切断する（図19（g）参照）。

- 25 次いで、図19（g）に示される切断片の金属層111bの切断面側を、例えば、金属層除去装置により、所定の厚み分除去する。金属層除去装置は、例えば、金属層111bを溶解する装置であり、金属層除去装置に貯留された金属層溶解液（例えば、塩酸、硝酸、硫酸など）により、金属層111bを溶解する。

そして、金属層111bを所定の厚み分溶解して除去することにより、金属層111bからカーボンナノチューブ4・・・が所定の長さ露出する（図19（h）

参照)。

このように、金属層111bからカーボンナノチューブ4・・・が所定の長さ延出した、金属層111bとカーボンナノチューブ4・・・とからなる図19(h)に示されるようなCNT基板を形成することができる。

- 5 このように、金属層111bにより構成される金属基板に配設されたカーボンナノチューブ4・・・は、例えば、直径は、数nm～十数nmで、長さは、1μm～数十μmであり、100万～100億本/mm²程度、形成されている。

- 10 このような方法であっても、第1から第3の実施の形態と同様に、好適にカーボンナノチューブ4を形成することができる。そして、金属基板にカーボンナノチューブ4・・・を配向性よく配設することができる。

- 15 特に、金属基板(金属膜111a、金属層111b)にカーボンナノチューブ4・・・が配設されたCNT基板をもとに、カーボンナノチューブ4・・・の配向成長と、金属層111bの蒸着(積層)を繰り返すことにより、より多くのCNT基板(金属層111bとカーボンナノチューブ4とからなるCNT基板)を形成することができる。

また、高価なシリコン基板を製造工程に必要としないので、製造コストを抑えることができる。

また、スパッタリング装置などの触媒膜形成装置により、触媒膜を形成する工程を必要としないので、製造コストを抑えることができる。

- 20 特に、図19(f)に示されるようなCNT基板状のものを応用することにより、非常に長いカーボンナノチューブ4・・・入りの銅線(金属層111bを銅により構成した場合)を製造することができる。その銅線(導線)における送電方向にカーボンナノチューブ4・・・が配向よく配設されていることにより、超低抵抗の導線とすることができ、電力の送電損失を大幅に低下させることができる導線となる。

25 なお、図19(g)に示される切断片の金属層111bの切断面側を、金属層除去装置により、所定の厚み分溶解する際、図19(h)に示されるように、一方の切断面側を溶解することに限らず、図19(i)に示されるように、金属層111bの両面を溶解し、金属層111bを貫通するようにその金属層111b

の両面にカーボンナノチューブ4が露出する構造のCNT基板とするようにしてもよい。

このように、本発明にかかるカーボンナノチューブの製造装置、製造方法を用いれば、生産効率よく、配向性に優れたカーボンナノチューブ4...を製造することができる。また、このカーボンナノチューブの製造装置は、カーボンナノチューブ4...の原料としてメタノールを用いる場合であっても、メタノールが爆発、炎上することを防止する上で、装置の維持、管理を行いやすい。

なお、以上の実施の形態においては、原料としての有機物をメタノールを例に説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、有機物は、カーボン(C)を含む有機物であればよく、例えば、エタノール、1-ブタノール、1-オクタノールなどを用いてもよい。

なお、使用する有機物の種類により、様々な種類、形状のカーボンナノチューブを形成することができる。

また、その他、具体的な細部構造等についても適宜に変更可能であることは勿論である。

例えば、カーボンナノチューブを成長させるとき、場所による不均一をなくするために、成長基板を回転させるようにしてもよい。

例えば、装置内のガス置換を不活性ガス(アルゴン)置換するのではなく、窒素ガス置換をしてもよい。

産業上の利用可能性

本発明のカーボンナノチューブ製造装置を用いるカーボンナノチューブ製造方法によっては、気相中、電界の作用により、カーボンナノチューブを電界の向きに成長させて、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。従って、従来のアルコール溶液にシリコン基板を浸漬させてカーボンナノチューブを形成させるものよりも、より維持、管理が容易で、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

配向性よく並んだ複数のカーボンナノチューブによっては、殆ど全てのカーボンナノチューブの長さ方向に電界を加えることが可能になり、電界がカーボンナ

ノチューブの先端に集中し、そこに電子が局所的に集中する。そして、カーボンナノチューブの先端から高効率に電子を放出することができ、電子の放出効率を向上させることができる。

- 従って、カーボンナノチューブから電子を放出させる電子放出電極として利用
5 することができ、電子放出電極から放出させた電子を循環させて、電流を発生させる発電装置に適用することができる。

請求の範囲

1. 複数のカーボンナノチューブを成長基板に略垂直に配向成長させる配向成長手段を備えるカーボンナノチューブ製造装置において、

- 5 前記配向成長手段は、
所定の炭素含有化合物の気化ガスをイオン化するイオン化手段と、
電界を発生する電界発生手段と、
前記電界発生手段により発生された電界内に配置される前記成長基板を加熱する加熱手段と、を備え、

- 10 前記イオン化手段によりイオン化された前記炭素含有化合物の気化ガスを、前記電界発生手段により発生された電界内を通過させることにより、前記炭素含有化合物の気化ガスを前記成長基板に接触させるように構成したことを特徴とするカーボンナノチューブ製造装置。

- 15 2. 前記成長基板は、シリコン又はシリコン化合物を有するシリコン層の表面に触媒膜が形成された基板であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ製造装置。

3. 前記イオン化手段は、マイナスイオン発生器を備え、
前記マイナスイオン発生器により、前記炭素含有化合物の気化ガスに電子を付与し、前記炭素含有化合物の気化ガスをマイナスの電荷にチャージすることを特徴とする請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブ製造装置。

- 20 4. 請求項1～3の何れか一項に記載のカーボンナノチューブ製造装置において、

所定の金属基板の表面に成長膜を形成し、前記成長膜の表面に触媒膜を形成して前記成長基板を形成する成長基板形成手段と、

- 25 前記配向成長手段によるカーボンナノチューブの配向成長後、前記成長膜を除去する成長膜除去手段と、

前記金属基板を熔解し、前記金属基板の表面に配設された前記カーボンナノチューブの一端部を前記金属基板に埋設し、その後、前記金属基板を固化させる基板形成手段と、

を備えることを特徴とするカーボンナノチューブ製造装置。

5. 請求項1～3の何れか一項に記載のカーボンナノチューブ製造装置において、

シリコン基板の表面に触媒膜を形成して前記成長基板を形成する成長基板形成

5 手段と、

前記配向成長手段によるカーボンナノチューブの配向成長後、熔解した金属内に、前記カーボンナノチューブの先端部を挿入し、その後、前記金属を固化させて金属基板を形成する金属基板形成手段と、

前記カーボンナノチューブを前記シリコン基板から分離する分離手段と、

10 を備えることを特徴とするカーボンナノチューブ製造装置。

6. 所定の金属基板の表面に成長膜を形成する成長膜形成工程と、

前記成長膜形成工程により形成された前記成長膜の表面に所定の触媒からなる触媒膜を形成する触媒膜形成工程と、

15 前記触媒膜形成工程により形成された前記触媒膜を構成する前記触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、前記成長膜を介して前記金属基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる配向成長工程と、

前記成長膜を除去し、前記配向成長工程により配向成長された前記カーボンナノチューブを前記金属基板の表面に配設する成長膜除去工程と、

20 前記金属基板を熔解し、前記金属基板の表面に配設された前記カーボンナノチューブの一端部を前記金属基板に埋設し、その後、前記金属基板を固化させる基板形成工程と、

を備えることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

7. 所定の成長基板の表面に所定の触媒からなる触媒膜を形成する触媒膜形成
25 工程と、

前記触媒膜形成工程により形成された前記触媒膜を構成する前記触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、前記成長基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる配向成長工程と、

所定の金属基板を熔解し、熔解した前記金属基板内に、前記配向成長工程によ

り配向成長された前記カーボンナノチューブの先端部を挿入し、その後、前記金属基板を固化させるカーボンナノチューブ植設工程と、

前記カーボンナノチューブを前記成長基板から分離する基板分離工程と、
を備えることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

- 5 8. 所定の成長基板の表面に所定の触媒からなる触媒膜を形成する触媒膜形成工程と、

前記触媒膜形成工程により形成された前記触媒膜を構成する前記触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、前記成長基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる配向成長工程と、

- 10 前記配向成長工程により配向成長された前記カーボンナノチューブの先端部側に所定の金属膜の層を蒸着する金属膜蒸着工程と、

前記金属膜蒸着工程により形成された前記金属膜に、所定の金属層を形成する金属層形成工程と、

- 15 前記カーボンナノチューブを前記成長基板から分離する基板分離工程と、
を備えることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

9. 前記基板分離工程において、前記成長基板から分離した前記カーボンナノチューブを配向成長させる第2の配向成長工程と、

前記第2の配向成長工程により配向成長された前記カーボンナノチューブの側面および前記カーボンナノチューブの後端部が埋設される前記金属膜の表面に、

- 20 所定の金属層を形成する第2の金属層形成工程と、

前記第2の金属層形成工程により形成され積層された前記金属層を、前記カーボンナノチューブが配向成長した方向と交わる方向に切断し、所定の厚みの切断片を形成する金属層スライス工程と、

- 25 前記金属層スライス工程により形成された前記切断片の金属層を、前記カーボンナノチューブが配向成長した方向に所定量除去し、前記カーボンナノチューブを所定量露出する金属層除去工程と、

を備えることを特徴とする請求項8に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

。

10. 前記配向成長工程は、

所定の炭素含有化合物の気化ガスをイオン化するイオン化工程と、

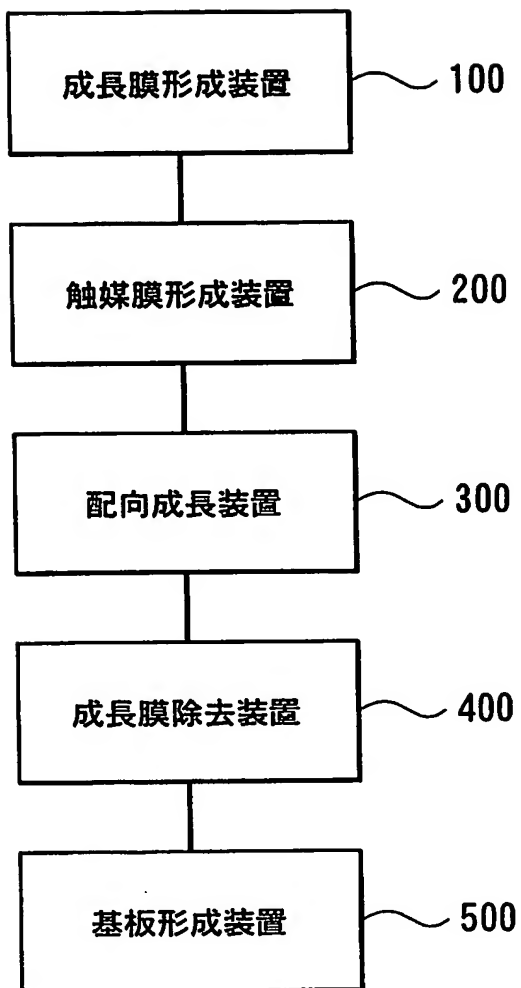
前記イオン化工程により、イオン化された前記炭素含有化合物の気化ガスに電界を作用させる電界作用工程と、

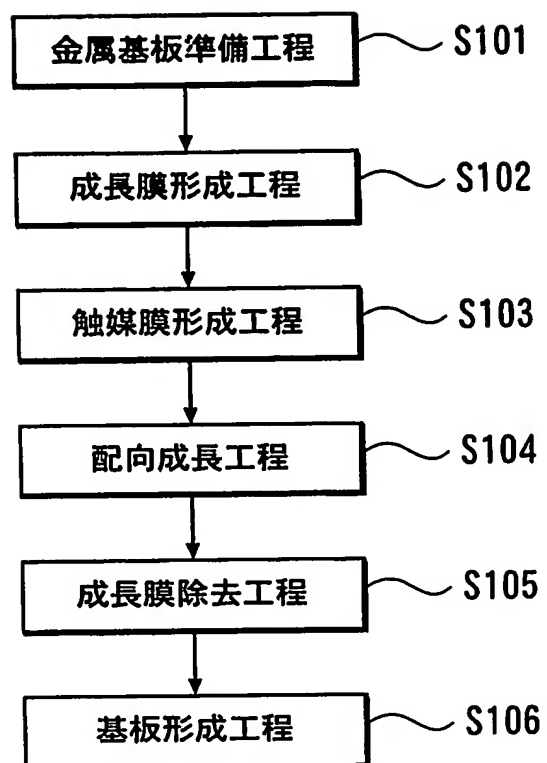
前記金属基板又は前記成長基板を加熱する加熱工程と、を備え、

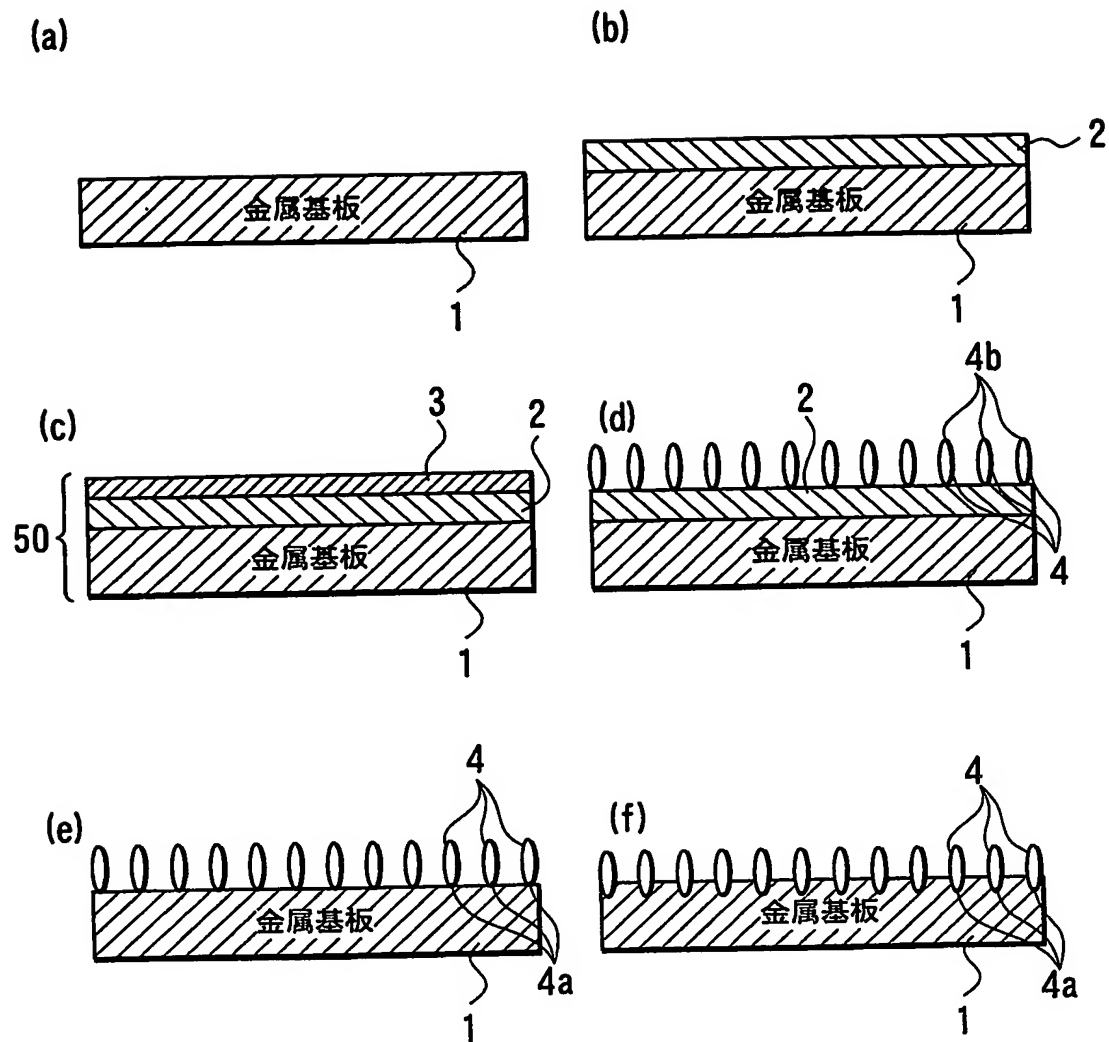
- 5 前記電界作用工程において、イオン化された前記炭素含有化合物の気化ガスに電界を作用させることで、前記炭素含有化合物の気化ガスを前記金属基板又は前記成長基板に接触させて、前記金属基板又は前記成長基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブを配向成長させることを特徴とする請求項6～9の何れか一項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

1/16

図 1

1000

3/16
図 3

4/16
图 4

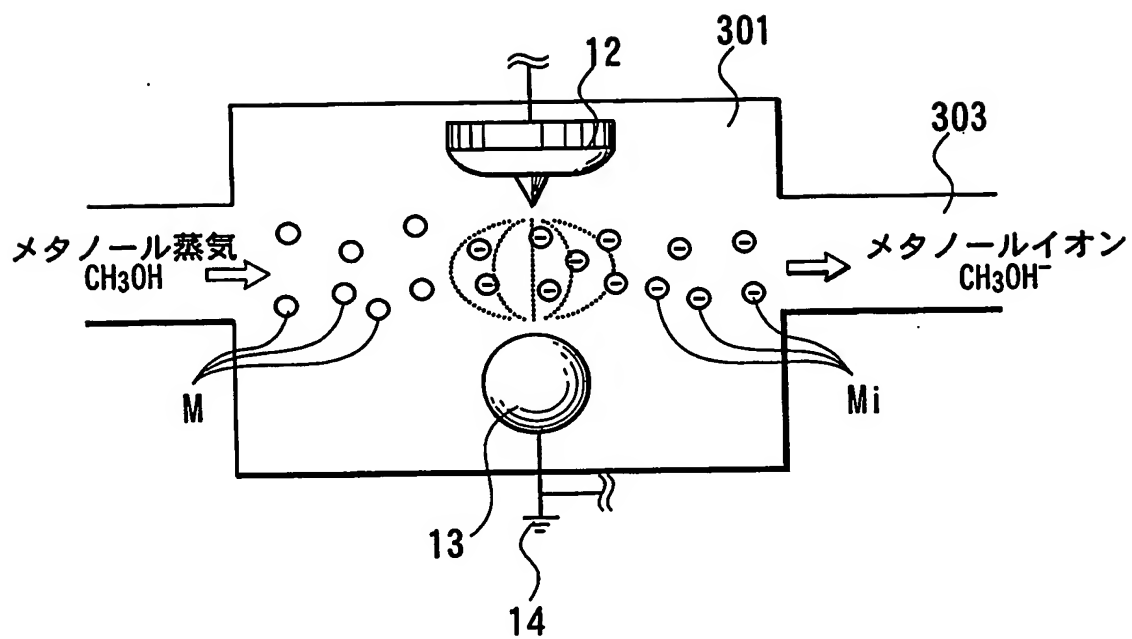
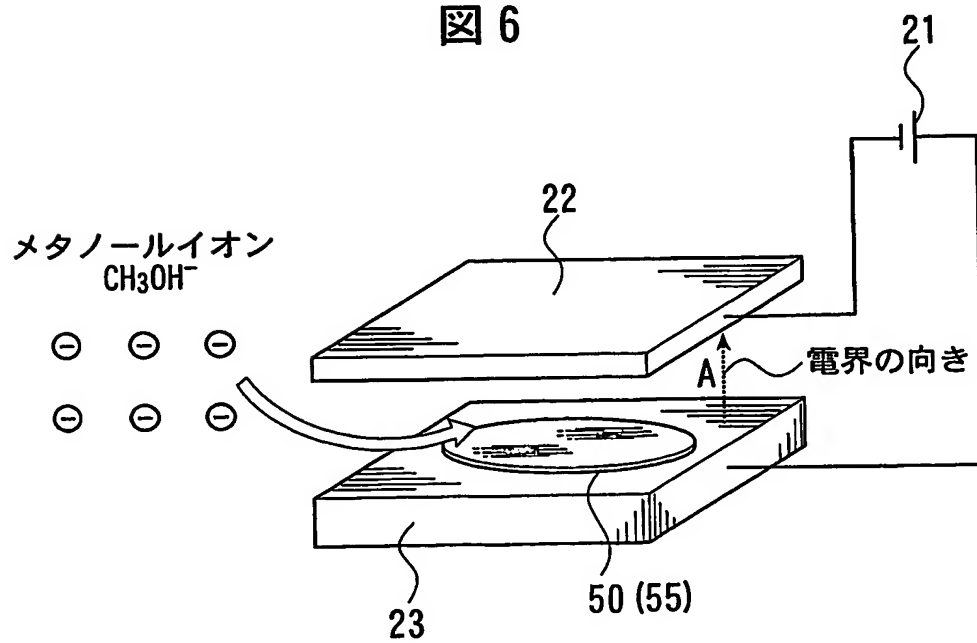
5/16
図 5

図 6



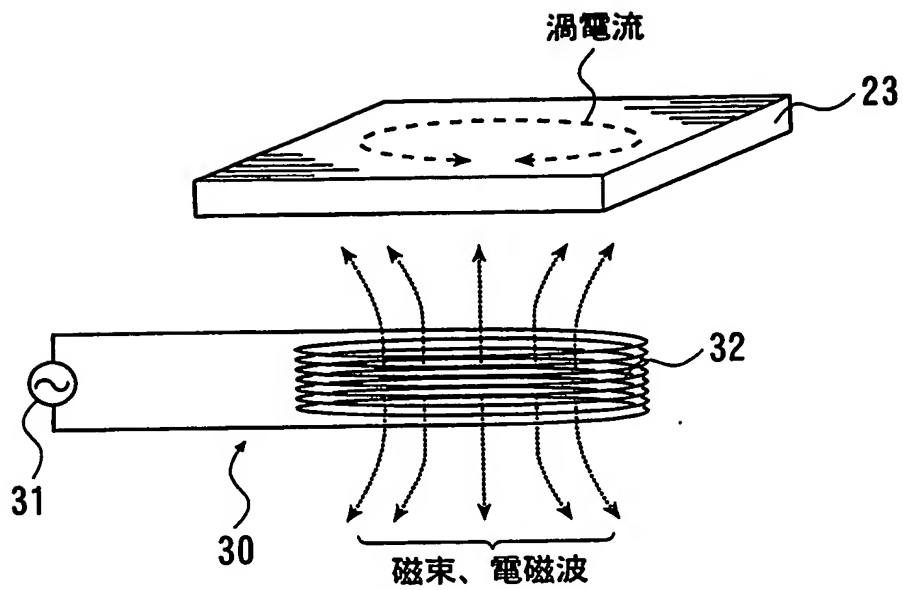
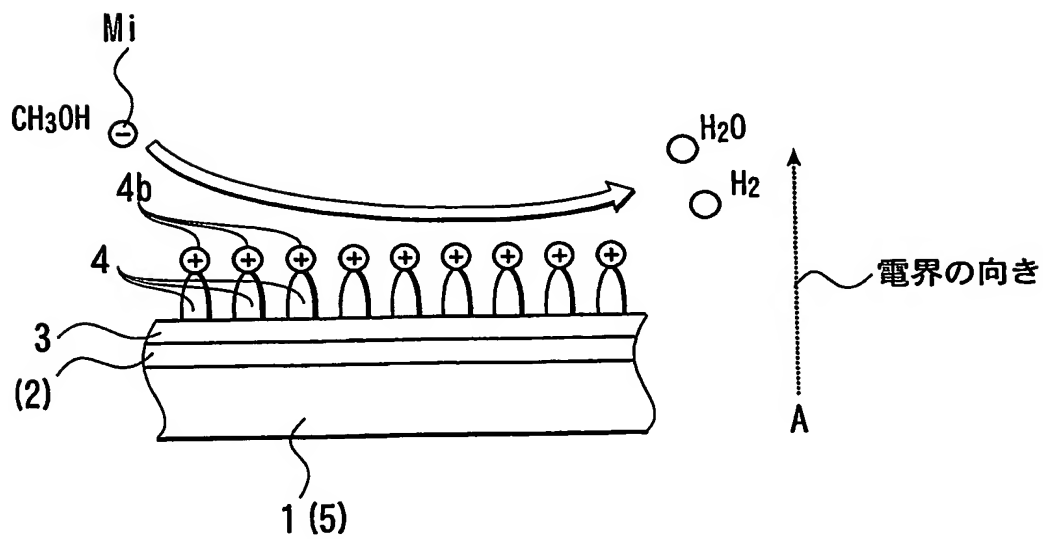
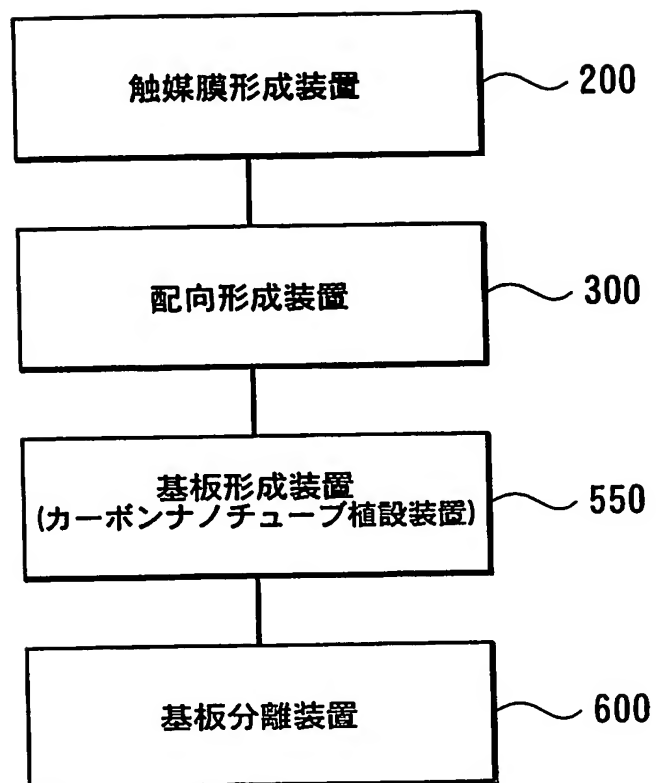
6/16
図 7

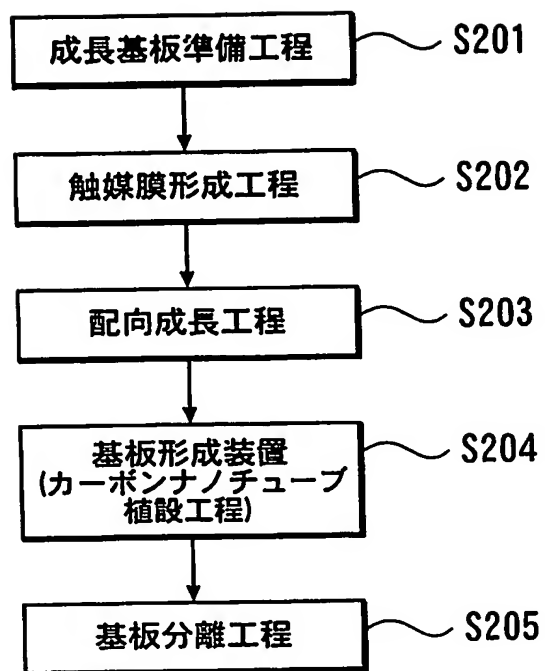
図 8



7/16

図 9

2000

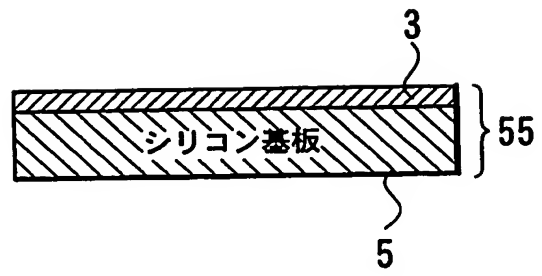
8/16
図 10

9/16
図 11

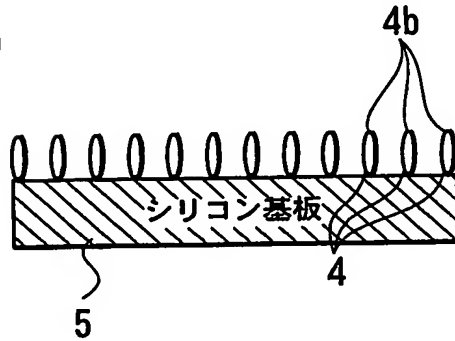
(a)



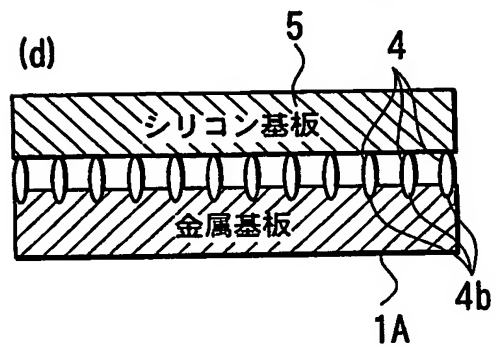
(b)



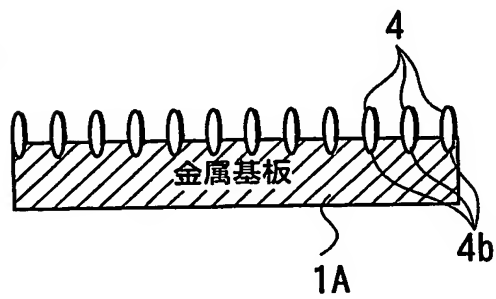
(c)



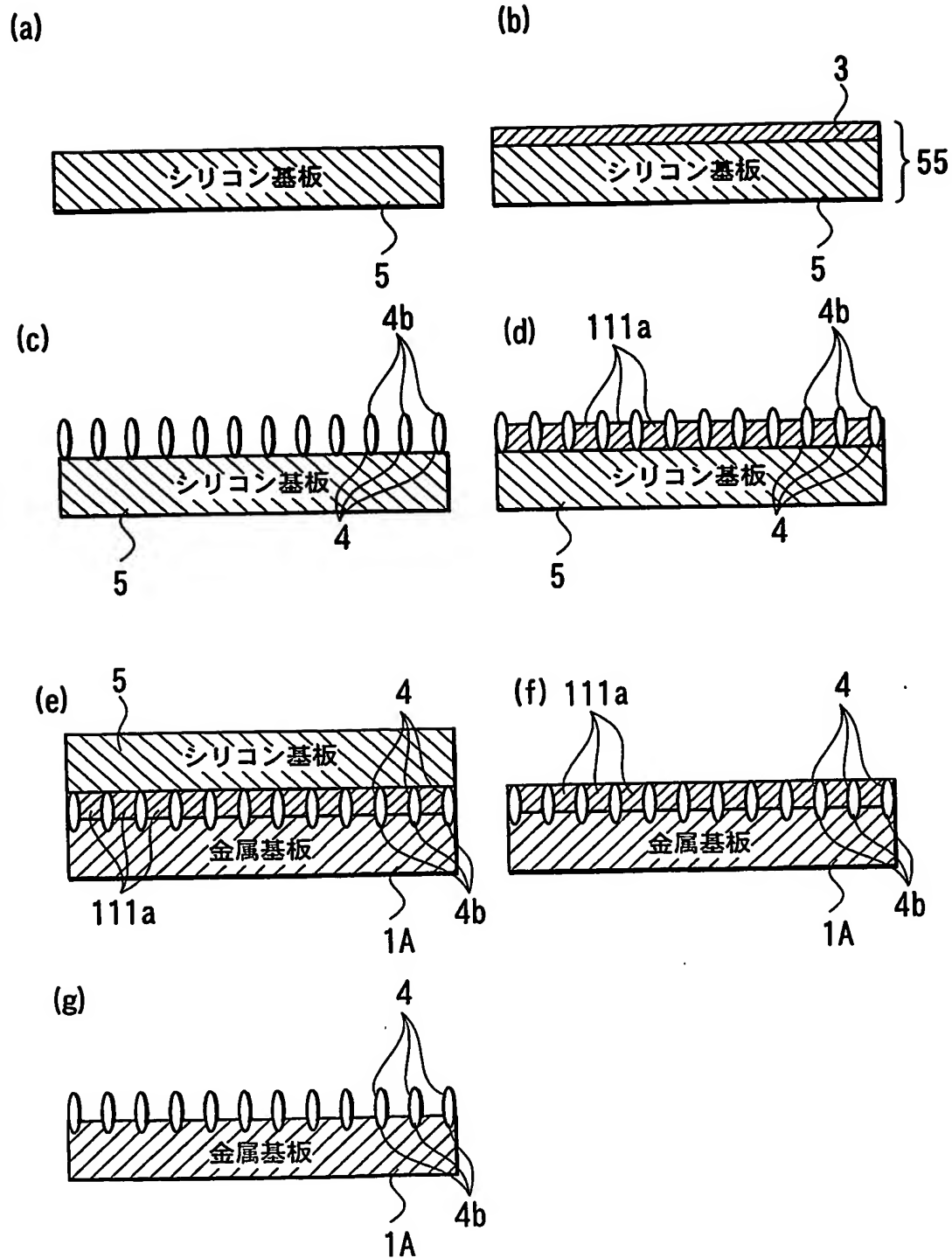
(d)



(e)



10/16
図 12



11/16
図 13

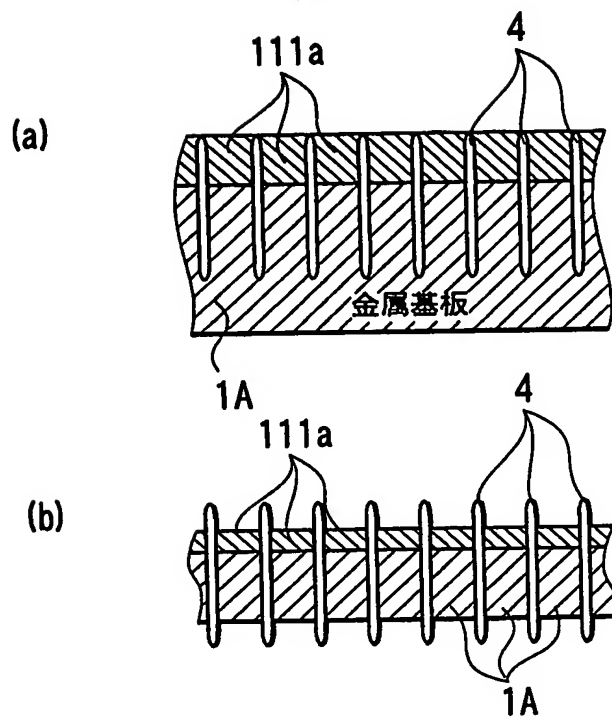
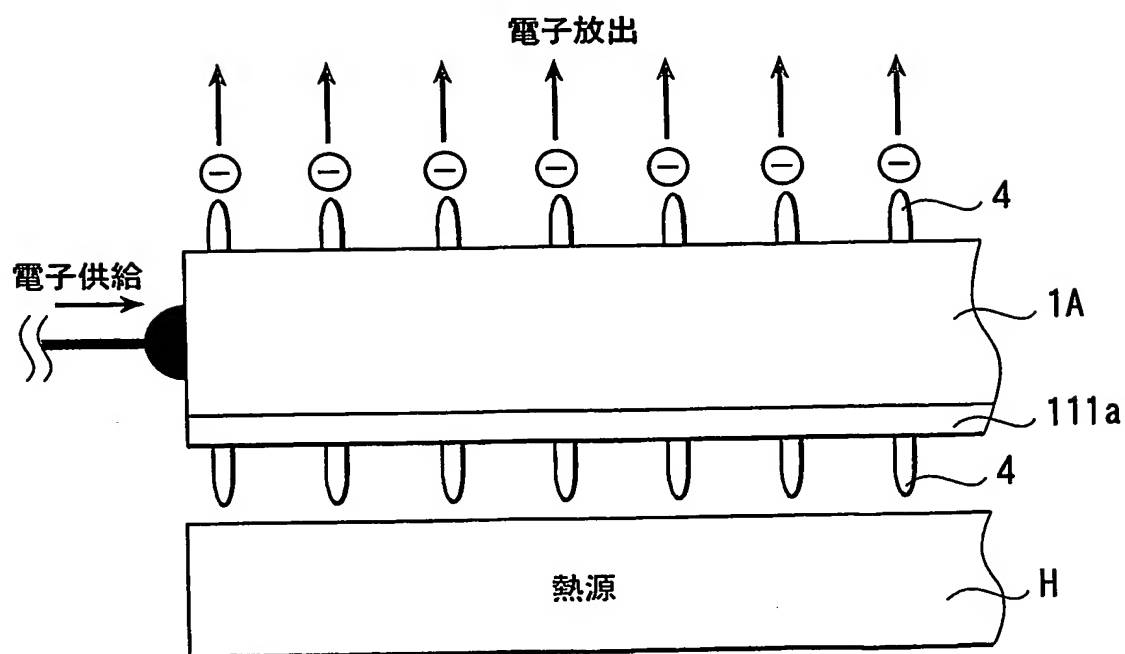
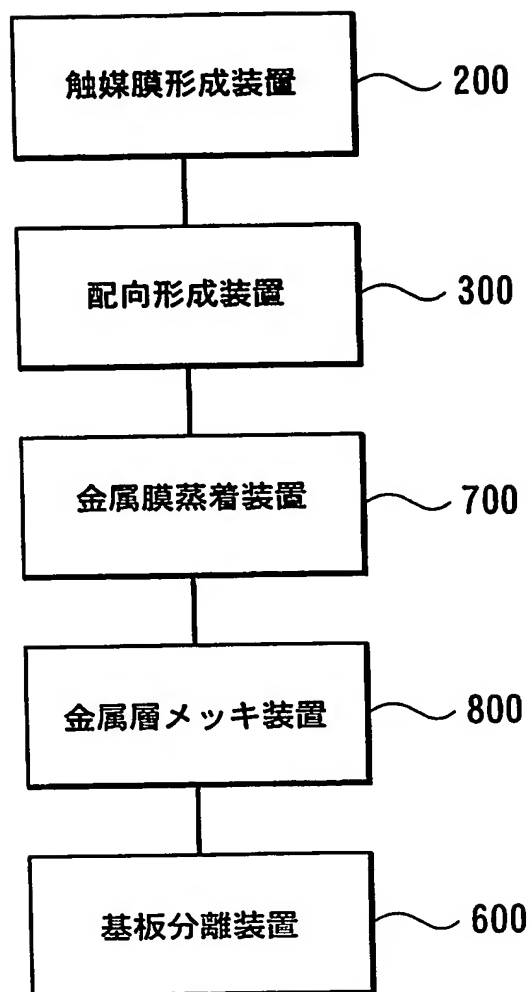


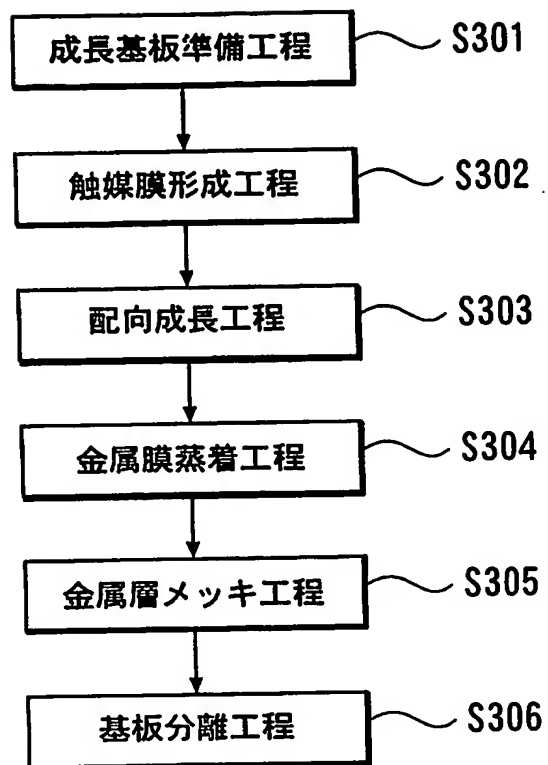
図 14

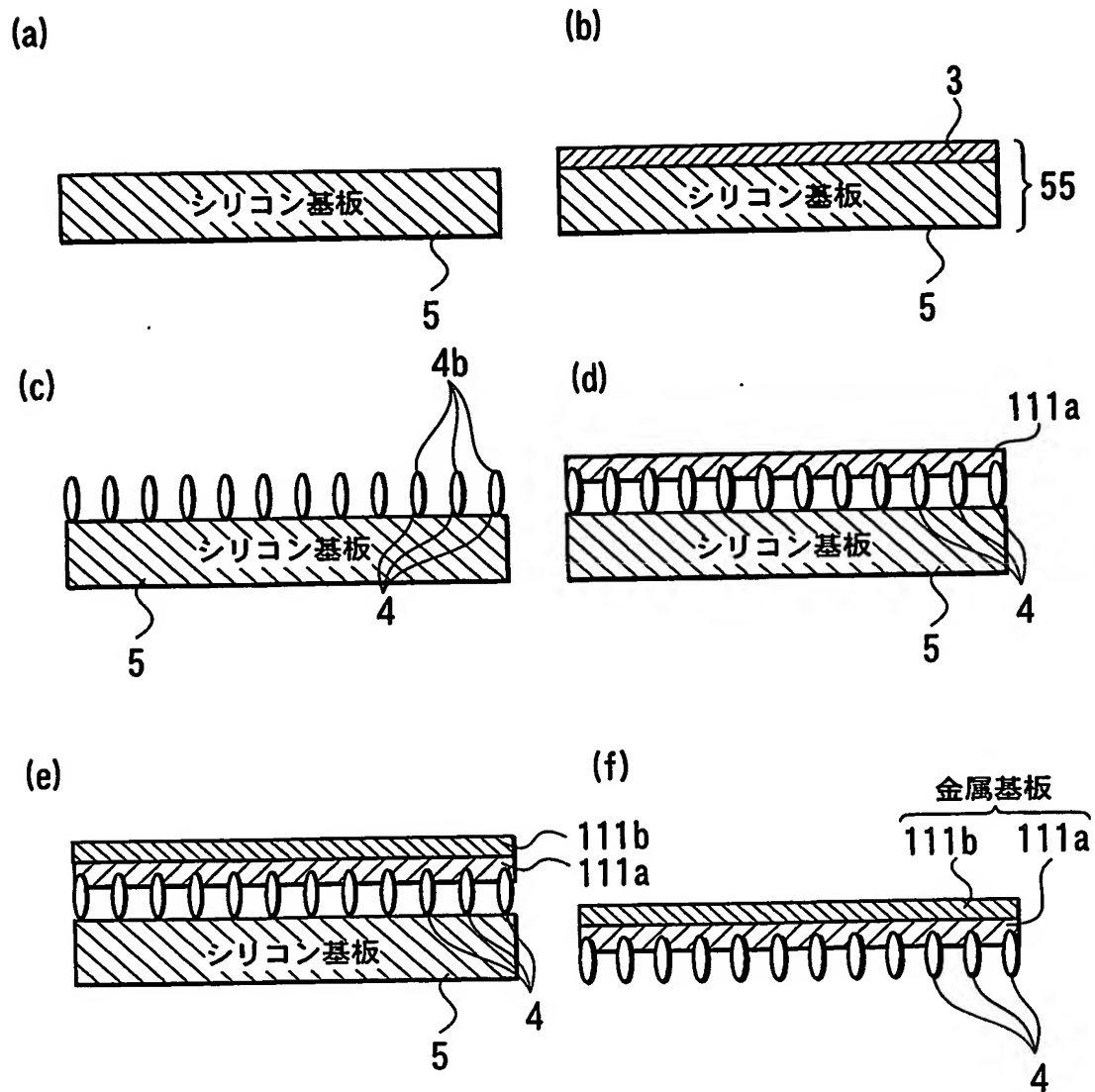


12/16
図 15

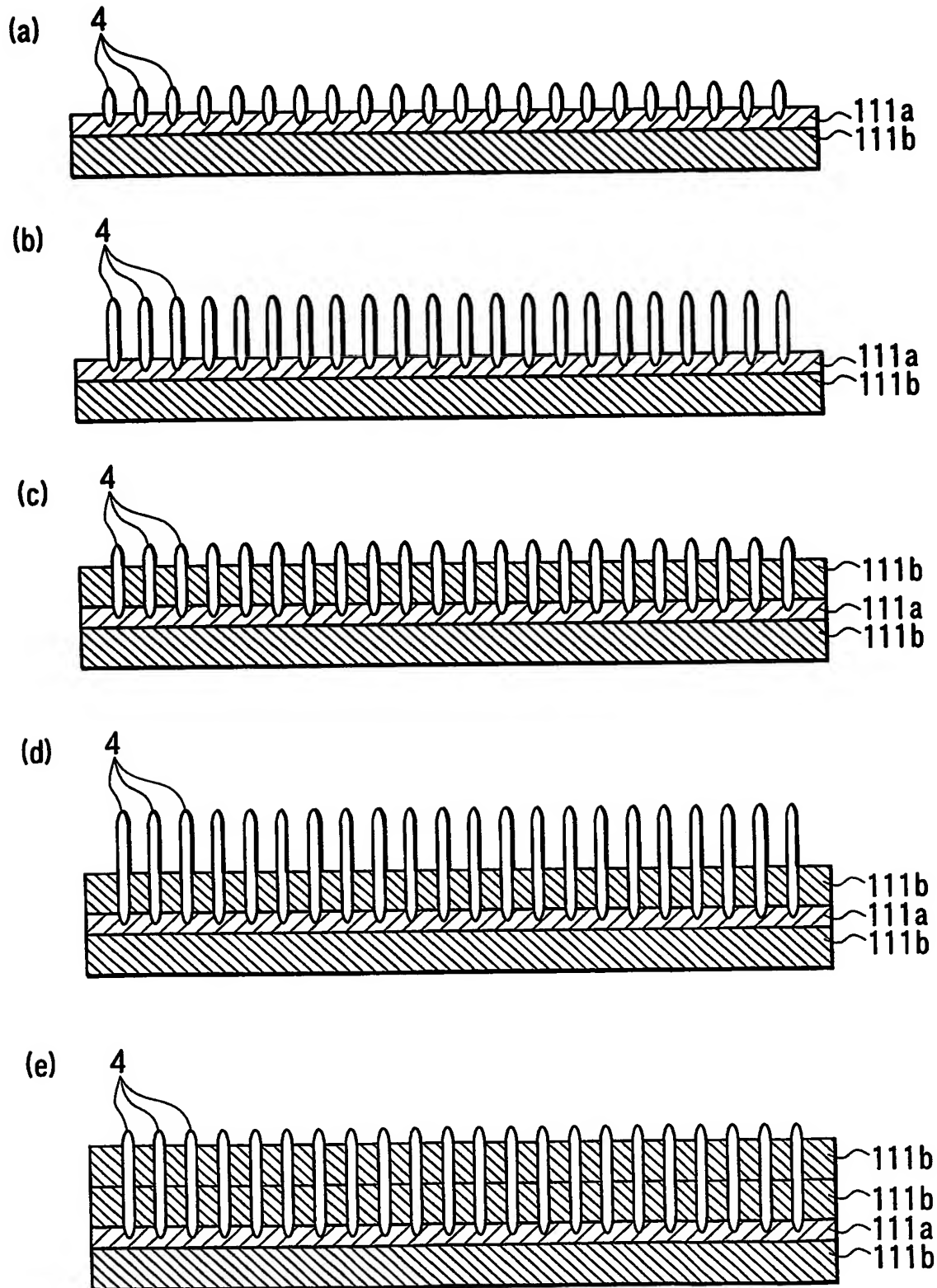
3000




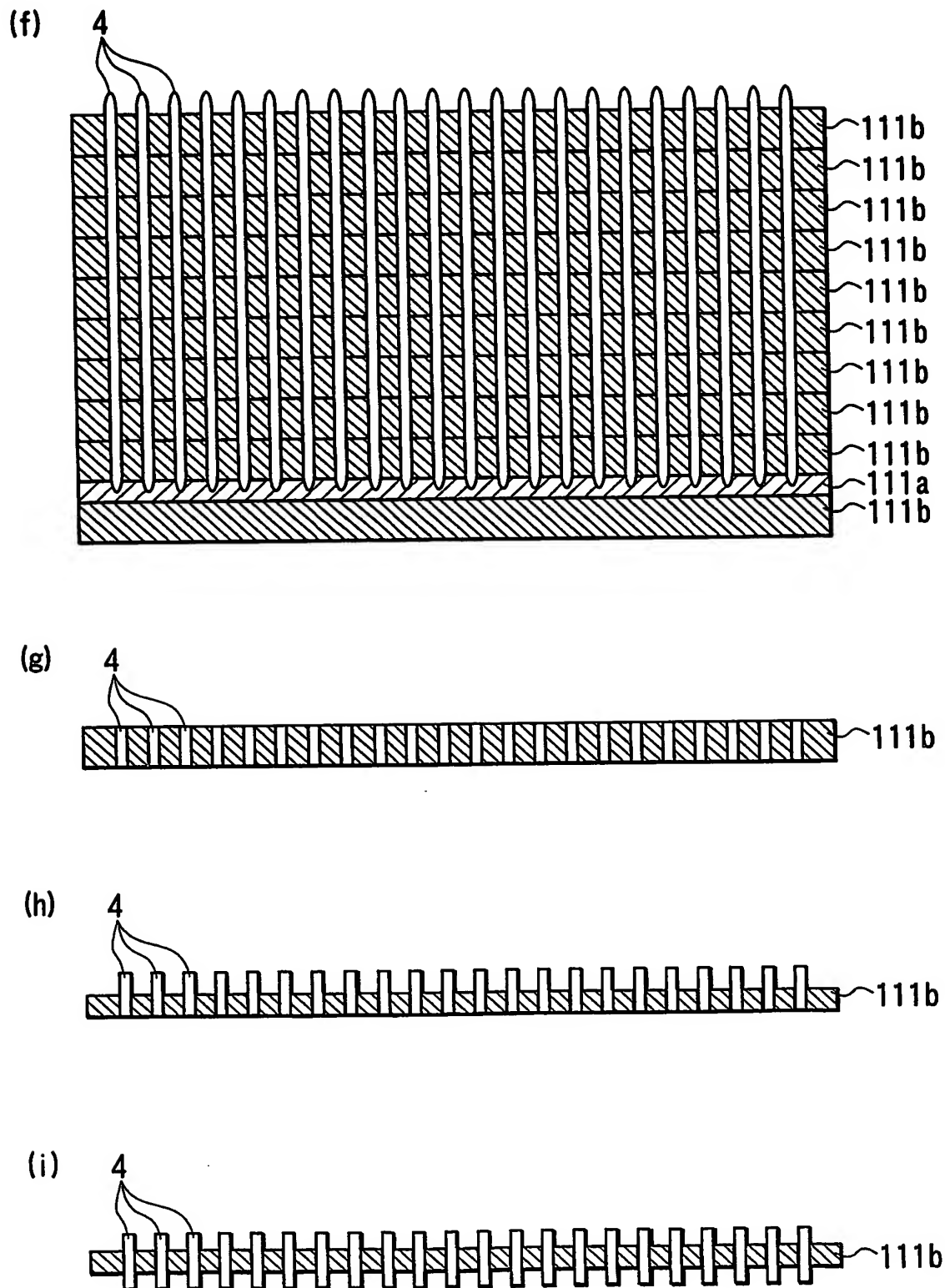
13/16
図 16

14/16
図 17

15/16
 図 18



16/16
 19



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA(STN), Jstplus(JOIS), Web of Science

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-64775 A (Nippon Shinku Kabushiki Kaisha), 13 March, 2001 (13.03.01), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	1,2 5,10
X Y	JP 10-203810 A (Canon Inc.), 04 August, 1998 (04.08.98), Par. Nos. [0065] to [0067], [0071] to [0072]; Fig. 4 (Family: none)	1,2 5,10
X Y	JP 2003-147533 A (Gakko Hojin Kanyo Gakuin), 21 May, 2003 (21.05.03), Claims; Par. Nos. [0025] to [0029], [0049]; Fig. 1 (Family: none)	1,2 5,10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
21 October, 2003 (21.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-286017 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 07 October, 2003 (07.10.03), Claims (Family: none)	8 5,7,10
X Y	WO 00/073204 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION), 07 December, 2000 (07.12.00), Full text & JP 15-500325 A Full text & EP 1198414 A1 & AU 759314 B	8 5,7,10
X Y	JP 2002-141633 A (Lucent Technologies Inc.), 17 May, 2002 (17.05.02), Full text (Family: none)	8 5,7,10
Y	US 6097138 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA), 01 August, 2000 (01.08.00), Column 7, line 46 to column 9, line 35; Figs. 4 to 6 & JP 10-149760 A Par. Nos. [0067] to [0079]; Figs. 4 to 6	5,7
A	Ch EMMENEGER et al., Carbon nanotube synthesized on metallic substrates, Applied Surface Science, 2000, Vols.162 to 163, pages 452 to 456	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09172

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 of independent form and the inventions of claims 6-8 are not so linked as to form a single general inventive concept. Namely, since a technique of orientationally growing a carbon nanotube on a growth substrate in a generally vertical direction had been already known (see, for example, documents considered to be relevant in box C, pages 3, 4), this technique cannot be considered as a technical feature of the above-mentioned inventions. The technical feature of claim 1 is orientation growth of carbon nanotube by the use of an ionizing means and an electric field generating means, while the technical feature of claims 6-8 is compounding of the orientationally grown carbon nanotube with a metal substrate or a metal layer.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 1 C 01 B 31 / 02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 1 C 01 B 31 / 02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), Jstplus (JOIS), Web of Science

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-64775 A (日本真空株式会社) 2001. 03. 13, 特許請求の範囲, 【0015】 (ファミリーなし)	1, 2 5, 10
X Y	JP 10-203810 (キャノン株式会社) 1998. 08. 04, 【0065】 - 【0067】, 【0071】 - 【0072】, 図4 (ファミリーなし)	1, 2 5, 10
X Y	JP 2003-147533 A (学校法人漢陽学院) 2003. 05. 21, 特許請求の範囲, 【0025】 - 【0029】 【0049】 図1 (ファミリーなし)	1, 2 5, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 10. 03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2003-286017 A(三菱瓦斯化学株式会社)2003. 10. 07, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	8 5, 7, 10
X Y	WO 00/073204 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 2000. 12. 07, 全文, JP 15-500325 A 全文 & EP 1198414 A1 & AU 759314 B	8 5, 7, 10
X Y	JP 2002-141633 A(ルセント テクノロジーズ インコーポレイテッド) 2002. 05. 17, 全文(ファミリーなし)	8 5, 7, 10
Y	US 6097138 A(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA)2000. 08. 01, 第7欄第46行 -第9欄第35行, FIG. 4-6 & JP10-149760 A, 【0067】 - 【0079】 , FIG. 4 -6	5, 7
A	Ch EMMENEGGER, et al, Carbon nanotube synthesized on metallic substrates, Applied Surface Science, 2000, vol. 162-163, p. 452-45 6	1-10

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

独立請求項である、請求の範囲第1項記載の発明と、第6-8項記載の発明とは、単一の一般的発明概念を形成するように連関していない。すなわち、カーボンナノチューブを成長基板にほぼ垂直に配向成長させる技術が既に知られており(例えば第3,4頁C欄の関連すると認められる文献を参照)、上記の発明においてこの点が技術的特徴であるとはいえない。そして、第1項記載の発明は、イオン化手段と電界発生手段を用いてカーボンナノチューブを配向成長させる点を技術的特徴とするのに対し、第6-8項記載の発明は、配向成長したカーボンナノチューブと金属基板あるいは金属層と複合させる点を技術的特徴とする。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.